THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

présentée

À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

par

MICHEL GATULLE

pour obtenir
le titre de Docteur-Ingénieur

Δ

sujet de la thèse :

PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES COMPOSÉS LAMELLAIRES GaS, GaSe, InSe

∇

Soutenue le 6 juin 1983
devant le Jury composé de :

M.	S. CALIFANO	Président
M.	J.M. BESSON	Examinateur
Mme	M. FISCHER	"
M.	A. MARADUDIN	"
M.	Y. QUERRE	"
M.	A. ZAREMBOWITCH	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

présentée

À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

par

MICHEL GATULLE

pour obtenir
le titre de Docteur-Ingénieur

Δ

sujet de la thèse :

PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES COMPOSÉS LAMELLAIRES GaS, GaSe, InSe

∇

Soutenue le 6 juin 1983
devant le Jury composé de :

M.	S. CALIFANO	Président
M.	J.M. BESSON	Examinateur
Mme	M. FISCHER	"
M.	A. MARADUDIN	"
M.	Y. QUERRE	"
M.	A. ZAREMBOWITCH	"

Cette étude a été réalisée au sein de l'équipe "dynamique du réseau et ultrasons" de l'Université Pierre et Marie Curie, sous la direction de Monsieur le Professeur A. Zarembowitch. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour le soutien qu'il m'a accordé, tant sur le plan scientifique que moral.

Ce travail n'aurait pu être effectué sans la collaboration de Madame M. Fischer. Je la remercie de l'aide qu'elle m'a apportée, et des nombreuses discussions qui ont pu me guider.

Les mesures de constantes élastiques sous pression ont pu être réalisées grâce à la compétence des membres du laboratoire des Hautes Densités de l'Université Pierre et Marie Curie.

Tout particulièrement, j'exprime ma reconnaissance à G. Hamel pour sa collaboration technique qui ne m'a jamais fait défaut.

J.M. Besson et A. Polian ont suivi avec attention l'évolution de ce travail ; qu'ils soient remerciés pour leurs conseils avisés, et l'aide constante qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Les cristaux m'ont été fournis par A. Chevy. Je le remercie pour la qualité des échantillons qu'il a pu obtenir.

Je remercie Monsieur Y. Querré d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur le Professeur A.A. Maradudin me fait l'honneur de faire partie de ce jury : qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance, ainsi qu'à Monsieur le Professeur S. Califano, qui en a accepté la présidence.

Je remercie enfin Madame Genetier pour la qualité de la frappe de cette thèse, et Madame Mallecot qui en a assuré le tirage.

... Et essayons de verser un peu plus d' ossigène pour nous élever dans la palposphère.

(James Joyce)

INTRODUCTION

Les composés lamellaires forment une classe de matériaux dont l'étude, entreprise il y a près de trente ans, ne cesse de se développer. Le caractère bidimensionnel de ces structures en fait encore actuellement un sujet de recherche fascinant.

Ces cristaux peuvent être considérés comme des empilements linéaires de macromolécules planes indéfinies, liées entre elles par des interactions faibles. Les liaisons intrafeuillets sont essentiellement covalentes ou ioniques, alors que les liaisons intercouches, de portée très limitée, sont généralement de type Van der Waals. La faiblesse de ces dernières est à l'origine du polytypisme (ou variété des modes d'empilement des feuillets), phénomène caractéristique des structures lamellaires. Le caractère bidimensionnel des interactions microscopiques ayant pour conséquence directe la grande anisotropie élastique de ces matériaux, la propagation ultrasonore en est un révélateur privilégié.

Par ailleurs, le comportement des composés lamellaires sous l'action de paramètres extérieurs (pression, température, ...) est d'un grand intérêt théorique. Ainsi, le mécanisme des transitions de phase polytypiques, souvent mal élucidé, mérite certainement d'être approfondi. Notons que les constantes élastiques gouvernant la propagation des ondes ultrasonores dans la direction normale au plan des feuillets doivent être sensibles à de telles transitions.

Ce mémoire est composé de deux parties, elles-mêmes subdivisées en deux chapitres.

La première partie est théorique. Elle rassemble, d'une part, les résultats fondamentaux de la théorie de la thermoélasticité non linéaire, et d'autre part quelques éléments de dynamique du réseau cristallin. Sa longueur s'explique par le souci d'introduire sans équivoque tous les résultats qui seront utilisés dans la suite.

La seconde partie est une étude des propriétés élastiques des composés lamellaires GaS, GaSe, et InSe, dont les structures (au polytypisme près) sont identiques. Le chapitre 1 est expérimental : les mesures des constantes élastiques de ces matériaux sont rapportées, ainsi que leurs variations sous pression hydrostatique faible (de l'ordre de quelques kilobars). Le modèle théorique développé au chapitre 2 rend compte de la propagation dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets. La portée limitée des interactions dans cette direction permet d'élaborer un modèle particulièrement adapté au caractère bidimensionnel de ces composés. En particulier, les expressions littérales calculées de C_{33} et C_{44} ont une signification physique remarquable. Un examen général des formules obtenues conduit à une évaluation de la contribution des liaisons intrafeuillets à ces constantes.

Enfin, en utilisant les résultats expérimentaux présentés au chapitre 1, les variations des liaisons interfeuillets avec une pression hydrostatique sont calculées.

1ère PARTIE

THERMOELASTICITE ET DYNAMIQUE DU RESEAU CRISTALLIN

CHAPITRE 1

THERMOÉLASTICITÉ

Introduction :

Ce chapitre présente quelques éléments fondamentaux de la thermoélasticité des milieux solides anisotropes. Loin d'en être un exposé exhaustif, qui d'ailleurs n'aurait pas sa place ici, l'idée directrice est seulement de rassembler et de présenter d'une manière aussi claire que possible les résultats importants, qui seront utilisés dans la suite. Ainsi, plusieurs démonstrations seront écourtées, d'intérêt très secondaire.

Sans les développer davantage, plusieurs points délicats seront soulevés, dont l'étude un peu hâtive pourrait par ailleurs mener à de fausses conclusions.

L'accent est mis particulièrement sur la thermoélasticité des milieux précontraints, dans le but d'introduire les équations de propagation d'ondes ultrasonores sous pression, utilisées en partie 2.

A - CINÉMATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA DÉFORMATION

A-1 GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION D'UN MILIEU CONTINU

1) Description de la transformation

L'espace est rapporté à un repère *cartésien* (O, e_1, e_2, e_3).

L'état de "référence" est tel que chaque point P lié au cristal soit repéré par son rayon vecteur a (a_i), dans le repère (O, e_1, e_2, e_3). Il est important de préciser que cet état de référence peut correspondre à un état physique quelconque du cristal, à condition que ce soit un état d'équilibre (sous l'action ou non de sollicitations extérieures). Ce peut être son état "naturel", ou état du cristal libre à la pression et température du laboratoire.

Après transformation du cristal, le point P (a) vient en Q (x). L'état final est entièrement déterminé par l'application $\mathcal{C}$ de R^3, telle que $x = \mathcal{C}(a)$. Pour satisfaire aux exigences physiques évidentes, $\mathcal{C}$ doit être biunivoque et continue.

Soit maintenant une grandeur physique G quelconque : champ scalaire, vectoriel, ou tensoriel, défini à chaque instant t et en chaque point du cristal. Deux points de vue peuvent être envisagés pour sa description au cours de la transformation $\mathcal{C}$: on peut étudier l'évolution de G en chaque point M (x) *fixe* de l'espace (description eulérienne), ou bien considérer les variations de G en chaque point P (a) *lié au cristal*, et se déplaçant au cours de la transformation (description lagrangienne). Les descriptions G (a,t) et G (x, t) sont équivalentes : on passe de l'une à l'autre par la connaissance de $\mathcal{C}$

à chaque instant : $\mathcal{C}_t(a) = x$.

Le choix entre les deux formalismes est fonction de l'idée que l'on se fait d'une "petite transformation", et cette idée est liée à la nature physique du milieu continu étudié. Ainsi, pour un milieu fluide, une "petite transformation" est telle que les *coordonnées* des particules, ainsi que les grandeurs thermodynamiques qui leurs sont associées, varient peu. En revanche, pour un milieu solide, il s'agit plutôt d'une transformation *déformant* peu le milieu, les grandeurs thermodynamiques attachées au point du solide variant peu également. Cependant, une petite déformation ne signifie pas nécessairement de petits déplacements (flexion faible d'une barre longue par exemple). Une "petite transformation" d'un milieu solide est donc telle que tout champ G varie peu, dans sa description lagrangienne.

Il est clair, d'après ce qui précède, que la description lagrangienne convient mieux à l'étude des milieux solides.

Dans cette optique, tout point x de l'expace est considéré comme un point du cristal dont la position dans l'état de référence est a , par la relation : $x = \mathcal{C}(a)$. Pour alléger l'écriture, on écrira dans la suite : $\underline{x = x_a}$.

Le déplacement du point P au cours de la transformation est : $u = x - a$.

Le gradient de déplacement en P (x_a) , $\tilde{\tilde{u}}_a$, est défini par : $u_{ij} = \dfrac{\partial u_i}{\partial a_j}(a)$, ou bien, en introduisant la jacobienne $\tilde{\tilde{J}}_a$ de $\mathcal{C}$ au point P (x_a) , $J_{ij} = \dfrac{\partial x_i}{\partial a_j}(a)$:

$$\underline{u_{ij} = J_{ij} - \delta_{ij}} \qquad (1.1.1)$$

Si dV_a est un volume infinitésimal entourant P(a) dans l'état de référence, ce volume devient dV_{x_a} après transformation, avec :

$$dV_{x_a} = (\det \tilde{\tilde{J}}_a)\, dV_a$$

En conséquence, les masses volumiques en a et x_a sont simplement

reliées par :

$$\rho\,(x_a) = \frac{\rho_a}{\det \tilde{\tilde{J}}_a} \qquad (1.1.2)$$

2) Dérivation par rapport au temps

A chaque instant t de la transformation, la position du point $P\,(x_a)$ du cristal est donnée par : $x = \mathcal{C}_t\,(a)$.

Si G est une grandeur physique quelconque, sa dérivée eulérienne en a et à l'instant t est définie par :

$$\frac{DG}{Dt} = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_a$$

Elle représente la variation de G au point $P\,(x_a)$, entre t et $t+dt$, ce point se déplaçant entre ces deux instants.

La dérivée lagrangienne de G en x et à l'instant t est :

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_x$$

C'est la variation de G en un point fixe x de l'espace, ce point entrant en coïncidence avec plusieurs points du cristal, entre t et $t+dt$.

En écrivant :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_a = \left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_t \left(\frac{\partial x_i}{\partial t}\right)_a ,$$

$v = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_a = \frac{Dx}{Dt}$ étant la vitesse du point $P\,(x_a)$ du cristal, on obtient :

$$\frac{DG}{Dt} = \frac{\partial G}{\partial t} + (\mathrm{grad}\, G)\, v \qquad (1.1.3)$$

Le terme $(\mathrm{grad}\, G)\, v$ est la dérivée convective en x.

L'accélération d'une particule est naturellement définie par :

$$\gamma = \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + (\text{grad}\, v)\, v \qquad (1.1.4)$$

A-2 DEFORMATION DU CRISTAL

1) Généralités

P (a) et P' (a + da) sont deux points du cristal. La transformation $\mathcal{C}$ les amène respectivement en P (x_a) et P' ($x_a + dx_a$).

En utilisant la définition de la jacobienne au point a , on peut calculer la variation de longueur du segment PP' :

$$|dx_a|^2 - |da|^2 = (J_{ki}\, J_{kj} - \delta_{ij})\, da_i\, da_j$$

Le tenseur des déformations $\approx\!\!\!\!\!\!\sim\ \eta_a$ au point a est défini par :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}\,(J_{ki}\, J_{kj} - \delta_{ij}) \qquad (1.1.5)$$

d'où :

$$|dx_a|^2 - |da|^2 = 2\, \eta_{ij}\, da_i\, da_j \qquad (1.1.6)$$

Le tenseur des déformations est à l'évidence symétrique. Il peut être exprimé en fonction du gradient de déplacement, en utilisant (1.1.1) :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}\,(u_{ij} + u_{ji} + u_{ki}\, u_{kj}) \qquad (1.1.7)$$

Il peut parfois être utile de connaître l'expression du jacobien $\det \approx\!\!\!\!\!\!\sim\ J_a$ en fonction du tenseur des déformations. Ce calcul est effectué en Annexe.

Une *déformation homogène* est telle que la jacobienne $\approx\!\!\!\!\!\!\sim\ J_a$ soit indépendante de a (et par suite le gradient de déplacement et le tenseur des déformations). Dans ce cas, on montre facilement que des

droites se transforment en droites, des plans en plans, que des droites parallèles restent parallèles, des plans parallèles restent parallèles.

Le tenseur des déformations $\tilde{\tilde{\eta}}_a$ étant symétrique, il se diagonalise dans une *base orthonormée* (v_1^a , v_2^a , v_3^a) . On peut montrer que l'orthogonalité des trois directions de déformation pure est conservée pendant la transformation.

Les déformations propres (valeurs propres de $\tilde{\tilde{\eta}}_a$) au point a sont données par :

$$E_i^a = \frac{1}{2}\left[\| \tilde{\tilde{J}}_a v_i^a \|^2 - 1 \right] \qquad i = 1 , 2 , 3$$

Cette relation montre : $E_i^a > - 1/2$.

Enfin, si δV_a est un volume infinitésimal entourant P (a) , et se transformant en δV_{x_a} , la dilatation en a est :

$$D_a = \frac{\delta V_{x_a} - \delta V_a}{\delta V_a}$$

Elle peut être exprimée en fonction des déformations propres :

$$D_a = \sqrt{(2 E_1^a + 1) (2 E_2^a + 1) (2 E_3^a + 1)} - 1 \qquad (1.1.8)$$

Dans le cas de petites déformations ($| E_i^a | << 1$) :

$$D_a \approx E_1^a + E_2^a + E_3^a = Tr \tilde{\tilde{\eta}}_a$$

2) Décomposition de la transformation : théorème de Cauchy

Le théorème de Cauchy stipule que la jacobienne $\tilde{\tilde{J}}_a$ au point a peut toujours s'écrire sous la forme (décomposition droite ou gauche) :

$\underset{\approx}{J}_a = \underset{\approx}{r}_a \underset{\approx}{s}_a = \underset{\approx}{\sigma}_a \underset{\approx}{r}_a$, où $\underset{\approx}{r}_a$ est une matrice orthogonale droite, et $\underset{\approx}{s}_a$ et $\underset{\approx}{\sigma}_a$ des matrices symétriques à valeurs propres positives. Ainsi définies, les matrices $\underset{\approx}{r}_a$, $\underset{\approx}{s}_a$, $\underset{\approx}{\sigma}_a$ sont uniques.

Les matrices $\underset{\approx}{\eta}_a$ et $\underset{\approx}{s}_a$ ont même repère propre (v_1^a , v_2^a , v_3^a) . La signification physique de la décomposition $\underset{\approx}{J}_a = \underset{\approx}{r}_a \underset{\approx}{s}_a$ est bien connue : à une translation (rigide) près, une petite sphère de centre P (a) se transforme en ellipsoïde d'axes (v_1^a) , (v_2^a) , (v_3^a) globalements invariants (phase de "déformation pure"), lequel subit ensuite une rotation rigide $\underset{\approx}{r}_a$.

Le tenseur des déformations ne dépend que de $\underset{\approx}{s}_a$:

$$\underset{\approx}{\eta}_a = \frac{1}{2}\left[\underset{\approx}{s}_a^2 - \underset{\approx}{1}\right] \qquad (1.1.9)$$

La décomposition $\underset{\approx}{J}_a = \underset{\approx}{\sigma}_a \underset{\approx}{r}_a$ inverse les deux opérations. Cependant, cette décomposition est malcommode, le repère propre de $\underset{\approx}{\sigma}_a$ étant $(\underset{\approx}{r}_a (v_1^a) , \underset{\approx}{r}_a (v_2^a) , \underset{\approx}{r}_a (v_3^a))$. On choisira donc plutôt la première écriture.

La détermination de $\underset{\approx}{s}_a$ et $\underset{\approx}{r}_a$ à partir de $\underset{\approx}{J}_a$ n'est pas simple dans le cas général, et doit commencer par la recherche de la base propre de $\underset{\approx}{\eta}_a$.

Dans le cas de transformations infinitésimales, on peut écrire :

$$(1.1.10) \qquad \begin{cases} \underset{\approx}{s}_a = \underset{\approx}{1} + \underset{\approx}{\varepsilon}_a & \text{avec } \underset{\approx}{\varepsilon}_a \text{ symétrique infinitésimal} \\ \underset{\approx}{r}_a = \underset{\approx}{1} + \underset{\approx}{\omega}_a & \text{avec } \underset{\approx}{\omega}_a \text{ antisymétrique infinitésimal} \end{cases}$$

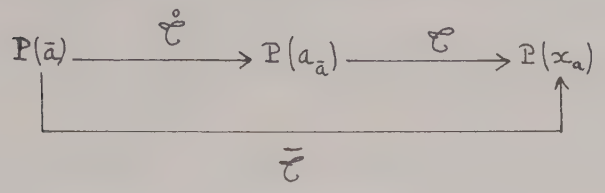
On trouve alors :

$$(1.1.11) \qquad \begin{cases} \underset{\approx}{u}_a = \underset{\approx}{\varepsilon}_a + \underset{\approx}{\omega}_a \\ \underset{\approx}{\eta}_a = \underset{\approx}{\varepsilon}_a = \frac{1}{2}\left[\underset{\approx}{u}_a + {}^t\underset{\approx}{u}_a\right] \end{cases}$$

On peut vérifier de plus que, si la transformation est infinitésimale, l'ordre de la décomposition de Cauchy est sans importance.

3) Etat de référence prédéformé

Considérons les deux transformations successives :



L'état de référence, dans lequel le point P occupe la position a , est lui-même repéré à partir d'un état référence "antérieur", où ce même point P du cristal occupe la position ā . Il peut paraître étonnant de s'intéresser à une telle cascade de transformations : c'est pourtant ce qui se passe lorsqu'on étudie les propriétés thermoélastiques d'un solide qui n'est pas dans son état "naturel", telle la propagation ultrasonore dans un cristal précontraint.

Si les jacobiennes de $\mathring{\mathcal{C}}$, $\mathcal{C}$, et $\bar{\mathcal{C}}$ s'écrivent (où les signes $\approx$ sont omis, pour commodité de lecture), au point P :

$$\overset{o}{J} = \overset{o}{r}\,\overset{o}{s} \quad , \quad J = r\,s \quad , \quad \bar{J} = \bar{r}\,\bar{s}$$

on peut vouloir exprimer $\bar{r}$ et $\bar{s}$ en fonction de $\overset{o}{r}$, $\overset{o}{s}$, r , s .

Ce problème ne peut être entièrement résolu analytiquement dans le cas général. On peut toutefois démontrer simplement les formules (au point ā) :

(1.1.12) $$\bar{J} = J\,\mathring{J}$$

(1.1.13) $$\bar{\eta} = {}^{t}\overset{o}{J}\,\eta\,\overset{o}{J} + \overset{o}{\eta}$$

(1.1.14) $$\bar{s}^2 = {}^{t}\overset{o}{J}\,s^2\,\overset{o}{J}$$

La formule (1.1.13) montre que la déformation "globale" $\bar{\eta}$ ne dépend pas de r. En revanche, dans le cas général, $\bar{r}$ dépend de s , aussi bien que de $\bar{s}$, ou $\overset{o}{J}$.

Le problème n'est pas résolu pour autant si $\mathcal{C}$ est infinitésimale. En écrivant :

$$\left| \begin{array}{l} s = 1 + \eta \quad \text{(conformément à (1.1.10) et (1.1.11)} \\ r = 1 + \omega \end{array} \right.$$

on vérifie que $\bar{\eta} - \overset{o}{\eta}$ ne dépend que de η , alors que $\bar{r} - \overset{o}{r}$ dépend aussi bien de ω que de η .

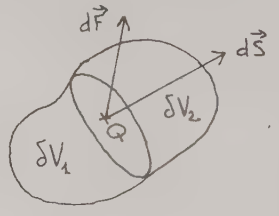
On déduit de tout cela une conséquence importante : soit (Π_i) un ensemble de paramètres thermoélastiques définissant l'état du cristal à un instant donné, et G une grandeur physique quelconque.

Si l'écriture $\left(\frac{\partial G}{\partial \Pi_i}\right)_{\Pi_k,\eta}$ a toujours un sens, l'écriture $\left(\frac{\partial G}{\partial \Pi_i}\right)_{\Pi_k,r}$ est absurde si on ne précise pas la signification que l'on veut bien lui donner. Notons, en pratique, qu'une telle notation signifie que la transformation $\mathcal{C}$ (infinitésimale) s'effectue sans rotation rigide. Cependant, il faut bien avoir en mémoire qu'une telle transformation ne conserve en général pas la "partie rotation" de la jacobienne $(\bar{r} \neq \overset{o}{r})$.

A-3 TENSEUR DES CONTRAINTES ET DYNAMIQUE DE LA DEFORMATION

1) Définition

Soit $d\vec{S}$ une petite surface plane à l'intérieur du solide, séparant deux petits volumes δV_1 et δV_2 .



L'action de δV_2 sur δV_1 est équivalente à une force $d\vec{F} = \tilde{\tilde{T}}\, d\vec{S}$ appliquée en Q.

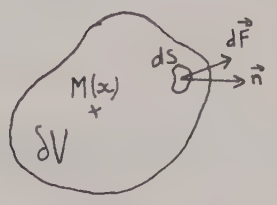
Le tenseur des contraintes en Q est donc défini par :

$$T_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial S_j} \qquad (1.1.15)$$

Soit maintenant une surface fermée δS du cristal, entourant

un volume δV contenant le point $M(x)$. La force δF exercée sur δV, et due aux contraintes sur δS, est :

$$\delta\vec{F} = \int_{\delta S} d\vec{F} = \int_{\delta V} (\mathrm{div}\ \tilde{\tilde{T}})\, d\tau$$



Pour δV suffisamment petit, on peut définir la densité volumique en $M(x)$ des forces de contraintes :

$$\vec{f} = \frac{\delta\vec{F}}{\delta V} = \mathrm{div}\ \tilde{\tilde{T}} \qquad (1.1.16)$$

soit :

$$f_i = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \qquad (1.1.17)$$

2) Equation fondamentale de la dynamique, théorème de l'énergie cinétique

Un volume δV entourant le point $M(x_a)$, de masse $\delta m = \rho(x_a)\,\delta V$, est animé d'une vitesse $\vec{v}$, et se déforme avec le milieu. Il est soumis à des forces surfaciques de contrainte, et à des forces volumiques de densité massique $\vec{F}$ (champ de pesanteur par exemple).

Le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$\frac{D}{Dt}\left[(\delta m)\vec{v}\right] = \left[\rho(x_a)\vec{F} + \mathrm{div}\tilde{\tilde{T}}\right]\delta V \qquad (1.1.18)$$

où $\frac{D}{Dt}$ est une dérivée eulérienne.

δm se conservant pendant le mouvement :

$$\boxed{\rho(x_a)\ \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho(x_a)\vec{F} + \mathrm{div}\tilde{\tilde{T}}} \qquad (1.1.19)$$

En multipliant (1.1.18) scalairement par $\vec{v}$, on obtient le théorème de l'énergie cinétique :

$$\boxed{d(\delta E_c) = \delta \mathcal{C} + \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} du_i \, \delta V} \qquad (1.1.20)$$

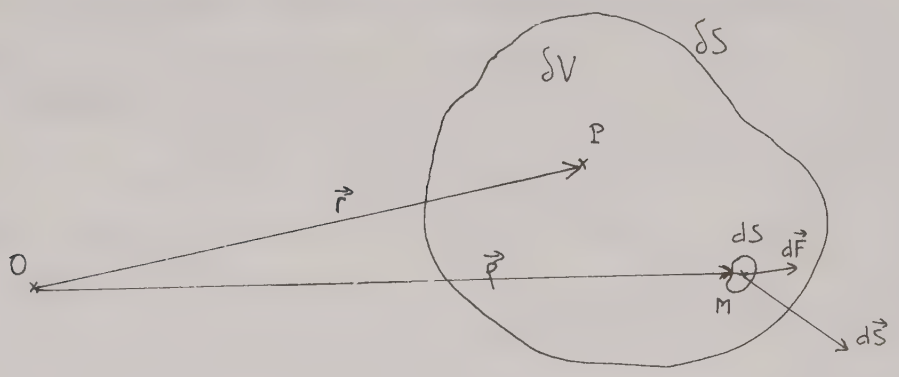
où :
- $\vec{du} = \vec{v}\, dt$ est le trajet du point $M(x_a)$ pendant dt
- $\delta E_c = (\delta m) \frac{v^2}{2}$ est l'énergie cinétique de δV
- $\delta \mathcal{C} = \left[\rho(x_a)\, \delta V\, F_i\right] du_i$ est le travail de $\delta \vec{F} = (\delta m)\vec{F}$ pendant le trajet $\vec{du}$

3) Equation des moments cinétiques, symétrie du tenseur des contraintes

Soit O un point immobile quelconque de l'espace, et δS une petite surface fermée du solide, entourant le volume δV contenant le point P $(\vec{r})$. Appelons $\delta\vec{K}$ le moment cinétique de δV , et $\delta\vec{M}$ le moment résultant des forces s'exerçant sur δV et δS , par rapport à O.

L'équation des moments cinétiques s'écrit :

$$\frac{D}{Dt}(\delta\vec{K}) = \delta\vec{M} \qquad (1.1.21)$$



Si le volume δV est animé d'une vitesse $\vec{v}$, on a :

$$\delta\vec{K} = \vec{r} \Lambda\, (\delta m)\, \vec{v} \qquad (1.1.22)$$

Dans le cas le plus général, $\delta\vec{M}$ se compose de quatre termes :

- moment $\delta\vec{M}_{\vec{F}}$ des forces extérieures massiques $\vec{F}$ (pesanteur par exemple)

- moment $\delta\vec{M}_T$ des forces de contrainte exercées sur δS
- moment $\delta\vec{M}_m$ de couples répartis en volume dans δV
- moment $\delta\vec{M}_s$ de couples répartis en surface sur δS

(le cas de matériaux aimantés soumis à un champ magnétique extérieur illustre les deux derniers termes).

$\delta\vec{M}_F$ est calculé facilement : $\delta\vec{M}_F = \vec{r}\Lambda\,(\delta m)\vec{F}$ (1.1.23)

Le calcul de $\delta\vec{M}_T$ est plus long . Si dS est une surface élémentaire de δS , entourant le point M $(\vec{\rho})$, et $d\vec{F}$ la force de contrainte exercée sur dS , le moment élémentaire de $d\vec{F}$ par rapport à O est :

$$d\vec{M}_T = \vec{\rho}\Lambda d\vec{F} \qquad \text{d'où} \qquad \delta\vec{M}_T = \int_{\delta S} \vec{\rho}\,\Lambda\,(\tilde{\tilde{T}}\,d\vec{S})$$

Si $(\vec{e}_1 , \vec{e}_2 , \vec{e}_3)$ sont les vecteurs de base du repère euclidien, il vient :

$$(\delta\vec{M}_T)_i = \int_{\delta S} (\vec{\rho} , \tilde{\tilde{T}}\,\vec{e}_j , \vec{e}_i)\; dS_j$$

En désignant par $\tilde{\tilde{M}}$ le tenseur tel que :

$M_{ij} = (\vec{\rho} , \tilde{\tilde{T}}\vec{e}_j , \vec{e}_i)$, il vient, pour δV suffisamment petit :

$$\delta\vec{M}_T = \int_{\delta S} \tilde{\tilde{M}}\,d\vec{S} = (\mathrm{div}\,\tilde{\tilde{M}})\,\delta V \qquad (1.1.24)$$

Cette formule est analogue à (1.1.16). Remarquons que M_{ij} n'est autre que le volume du parallélépipède construit sur $\vec{\rho}$, $\vec{T}_j$, $\vec{e}_i$, ou $\vec{T}_j$ est la contrainte exercée sur la surface unitaire perpendiculaire à $\vec{e}_j$.

En calculant $\mathrm{div}\,\tilde{\tilde{M}}$, on peut réécrire (1.1.24) sous la forme :

$$\delta\vec{M}_T = \left[\vec{e}_j\,\Lambda(\tilde{\tilde{T}}\,\vec{e}_j) + \vec{r}\,\Lambda\,(\mathrm{div}\,\tilde{\tilde{T}})\right]\delta V$$

Finalement, en utilisant l'équation fondamentale de la dynamique (1.1.19) et le théorème de l'énergie cinétique (1.1.20), l'équation des moments cinétiques (1.1.21) s'écrit, compte tenu de (1.1.22) et (1.1.23) :

$$\boxed{\vec{e}_j \wedge (\tilde{\tilde{T}}\vec{e}_j) + \frac{1}{\delta V}\left[\delta\vec{M}_m + \delta\vec{M}_s\right] = \vec{0}} \qquad (1.1.25)$$

En remarquant :

$$\vec{e}_j \wedge \tilde{\tilde{T}}\,\vec{e}_j = \begin{pmatrix} T_{32} - T_{23} \\ T_{13} - T_{31} \\ T_{21} - T_{12} \end{pmatrix}$$

(1.1.25) montre que la *non symétrie du tenseur des contraintes provient de l'existence éventuelle de couples massiques et surfaciques répartis.*

Dans le cas le plus courant - et nous nous placerons toujours dans ce cas - : $\delta\vec{M}_m = \delta\vec{M}_s = 0$, et *l'équation des moments cinétiques traduit exactement la symétrie du tenseur des contraintes.*

Notons enfin que, le tenseur des contraintes étant symétrique, il se diagonalise dans une base orthonormée. Cependant, il n'y a aucune raison pour que les directions propres de contrainte et de déformation en un point coïncident.

Si $\delta\vec{S}$ est une petite surface plane contenant P (a) , le lieu des points extrémités de $\delta\vec{F} = \tilde{\tilde{T}}_a\,\delta\vec{S}$ quand $\delta\vec{S}$ prend toutes les orientations possibles est l'éllipsoïde de Lamé, dont les axes principaux sont les directions propres de contrainte.

4) Travail des forces de contraintes lors d'une transformation infinitésimale.

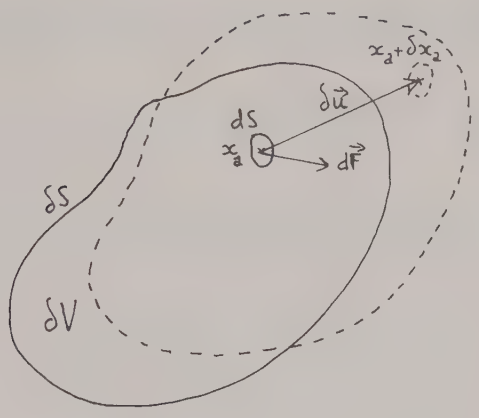
A partir d'un état de référence (R) où le point P du cristal est en a , on considère les transformations :

$$(R) \xrightarrow{\mathcal{C}} (\mathcal{E}) \xrightarrow{\delta\mathcal{C}} (\mathcal{E}+\delta\mathcal{E})$$

$$P(a) \qquad P(x_a) \qquad P(x_a + \delta x_a)$$

où $\delta\mathcal{C}$ est infinitésimale.

L'état $(\mathcal{E})$ est caractérisé en $P(x_a)$ par les tenseurs $\overset{\approx}{J}_a$, $\overset{\approx}{U}_a$, $\overset{\approx}{\eta}_a$. Dans cet état, soit δV un volume infinitésimal limité par la surface fermée δS , et tel que $P(x_a) \in \delta S$. On se propose de calculer le travail des forces de contraintes sur δS , pendant la transformation $\delta\mathcal{C}$.



Si $\delta u = \delta x_a$ est le déplacement de P pendant $\delta\mathcal{C}$, et si $d\vec{F}$ est la force exercée sur une petite surface dS de δS entourant $P(x_a)$, le travail des forces de contraintes sur δS pendant $\delta\mathcal{C}$ est :

$$\delta W = \int_{\delta S} dF_i \, \delta u_i = \int_{\delta S} (T_{ij} \, \delta u_i) \, dS_j$$

soit pour δV suffisamment petit :

$$\delta W = \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \left(T_{ij} \, \delta u_i \right) \right] \delta V \qquad (1.1.26)$$

Les variations pendant $\delta\mathcal{C}$ du gradient de déplacement et du tenseur des déformations sont données par :

$$\left| \begin{array}{l} \delta u_{i,j} = \dfrac{\partial(\delta u_i)}{\partial a_j} \\ \\ \delta \eta_{ij} = \dfrac{1}{2} \left[J_{ki} \dfrac{\partial(\delta u_k)}{\partial a_j} + J_{kj} \dfrac{\partial(\delta u_k)}{\partial a_i} \right] \end{array} \right. \qquad (1.1.27)$$

Le développement de (1.1.26) donne :

$$\delta W = \left[\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + T_{ij} \frac{\partial (\delta u_i)}{\partial x_j} \right] \delta V$$

Cette expression se transforme compte tenu de (1.1.27), et en introduitsant les coefficients

$$\xi_{kj} = \frac{\partial a_k}{\partial x_j}$$

tels que :

$$J_{ik} \xi_{kj} = \delta_{ij} \qquad (1.1.28)$$

On obtient ainsi :

$$\delta W = \left[\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + T_{ij} (\delta u_{ik}) \xi_{kj} \right] \delta V$$

Le tenseur des contraintes étant symétrique, δW s'écrit encore :

$$\delta W = \left[\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + T_{ij} \frac{\xi_{kj} \delta u_{ik} + \xi_{\ell i} \delta u_{j\ell}}{2} \right] \delta V$$

D'autre part, en introduisant les coefficients ξ, (1.1.27) donne :

$$(\delta \eta_{ij}) \xi_{in} \xi_{jm} = \frac{1}{2} \left[\xi_{jm} \delta u_{ni} + \xi_{in} \delta u_{mi} \right]$$

D'où enfin :

$$\boxed{\delta W = \left[\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i + T_{ij} \xi_{\ell i} \xi_{kj} \delta \eta_{\ell k} \right] \delta V} \qquad (1.1.29)$$

Cette importante formule est valable pour une transformation $\delta \tau$ quelconque.

B - THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION

B-1 RELATION CONTRAINTE - DEFORMATION

1) Energie totale, énergie interne, énergie libre

Soit un volume infinitésimal δV du cristal, entourant le point $P(x_a)$.

Au cours d'une transformation infinitésimale du cristal, δV reçoit de l'extérieur un flux total d'énergie constitué de trois termes :

- apport de chaleur δQ
- travail $\delta \mathcal{T}$ des forces volumiques $\vec{F}$
- travail δW des forces de contrainte

Le premier principe de la thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état $\delta \mathcal{E}$, *énergie totale de* δV, dont la variation au cours de la transformation infinitésimale est :

$$d(\delta \mathcal{E}) = \delta Q + \delta \mathcal{T} + \delta W \qquad (1.1.30)$$

Si δE_c est l'énergie cinétique de δV, *l'énergie interne* δU de δV est définie par :

$$\delta \mathcal{E} = \delta E_c + \delta U \qquad (1.1.31)$$

D'après (1.1.30), la variation d'énergie interne de δV au cours de la transformation infinitésimale est donc :

$$d(\delta U) = \delta Q + \delta \mathcal{T} + \delta W - d(\delta E_c) \qquad (1.1.32)$$

Si les transformations s'effectuent de manière réversible (ce que l'on supposera partout dans la suite), le second principe postule l'existence d'une fonction d'état δS, entropie de δV, telle que :

$$d(\delta S) = \frac{\delta Q}{\theta(x_a)} \tag{1.1.33}$$

où $\theta(x_a)$ est la température absolue en $P(x_a)$.

Enfin, on définit l'énergie libre δF de δV :

$$\underline{\delta F = \delta U - \theta(x_a)\,\delta S} \tag{1.1.34}$$

En désignant par $U(x_a)$, $F(x_a)$, $S(x_a)$ l'énergie interne, l'énergie libre, et l'entropie *par unité de masse* de δV, les relations (1.1.32), (1.1.34), (1.1.20), et (1.1.29) donnent, en $P(x_a)$:

$$\boxed{\begin{aligned} \rho(x_a)\,dU &= \rho(x_a)\,\theta(x_a)\,dS + T_{ij}\,\mathcal{F}_{\ell i}\,\mathcal{F}_{kj}\,d\eta_{\ell k} \\ \rho(x_a)\,dF &= -\rho(x_a)\,S(x_a)\,d\theta + T_{ij}\,\mathcal{F}_{\ell i}\,\mathcal{F}_{kj}\,d\eta_{\ell k} \end{aligned}} \tag{1.1.35}$$

où $\rho(x_a)$ est la masse volumique en $P(x_a)$.

Ces très importantes formules nous indiquent de quels paramètres thermoélastiques sont fonctions U et F :

$$\left|\begin{aligned} U(x_a) &= U(S(x_a), \tilde{\tilde{\eta}}_a) \\ F(x_a) &= F(\theta(x_a), \tilde{\tilde{\eta}}_a) \end{aligned}\right. \tag{1.1.36}$$

Elles nous suggèrent également une définition thermodynamique du tenseur des contraintes :

$$T_{ij}(x_a) = \rho(x_a)\,J_{im}J_{jn}\left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{mn}}\right)_S(x_a) = \rho(x_a)\,J_{im}J_{jn}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{mn}}\right)_\theta(x_a) \tag{1.1.37}$$

2) Constantes élastiques, équation d'état du cristal

Dans la suite, on désignera indifféremment par $\phi(x_a)$ l'énergie interne ou l'énergie libre par unité de masse, au point $P(x_a)$. Corrélativement, σ représentera l'entropie massique ou la température suivant le cas.

L'état de référence est (R), où le point P occupe la position a . Par transformation $\mathcal{C}$ réversible, le cristal vient dans un état $(\mathcal{E})$ où P est en x_a .

Dans cet état, ϕ est fonction de σ et de $\tilde{\tilde{\eta}}$. On choisit de la décomposer, au point $P(x_a)$, de la manière suivante :

$$\rho(a)\phi\left(\sigma(x_a),\tilde{\tilde{\eta}}_a\right) = \rho(a)\phi\left(\sigma(x_a),\tilde{\tilde{0}}\right) + C^{\sigma}_{ij}(\sigma)\eta_{ij} + \frac{1}{2!}C^{\sigma}_{ijkl}(\sigma)\eta_{ij}\eta_{kl} + \cdots \qquad (1.1.38)$$

Les coefficients $C^{\sigma}_{ij\ldots}(\sigma)$ sont les *constantes élastiques (adiabatiques ou isothermes) de Brugger du cristal dans l'état (R) de référence.*

D'après leur définition, on remarque qu'elles sont fonction de σ. De plus, dans le cas le plus général, où le champ $\sigma(x_a)$ est non uniforme, elles dépendent du point du cristal où elles sont calculées.

Ainsi, la constante élastique du n^e ordre est donnée par :

$$C^{\sigma}_{i_1 j_1 \cdots i_n j_n}(\sigma) = \rho(a)\left(\frac{\partial^{(n)}\phi}{\partial\eta_{i_1 j_1}\cdots\partial\eta_{i_n j_n}}\right)_{\sigma}\left(\sigma,\tilde{\tilde{0}}\right) \qquad (1.1.39)$$

Le tenseur des contraintes en $P(x_a)$, donné par (1.1.37), s'exprime donc en fonction du tenseur des déformations en $P(x_a)$, et des constantes élastiques de l'état (R) :

$$T_{ij}(x_a) = \frac{\rho(x_a)}{\rho(a)} J_{im} J_{jn}\left[C^{\sigma}_{mn}(\sigma) + C^{\sigma}_{mnpq}(\sigma)\eta_{pq} + \frac{1}{2!}C^{\sigma}_{mnpqrs}(\sigma)\eta_{pq}\eta_{rs} + \cdots\right] \qquad (1.1.40)$$

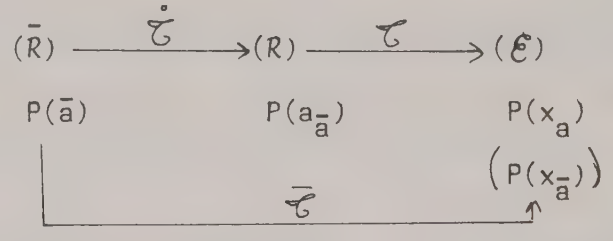
Telle est l'équation d'état du cristal.

Enfin, on remarque que le tenseur des contraintes au point P (a) dans l'état (R) est simplement :

$$T_{ij}(a) = C^{\sigma}_{ij}(\sigma(a)) \qquad (1.1.41)$$

3) Relation entre les constantes élastiques des deux états de référence

Soit les deux transformations suivantes, dont on a déjà parlé en partie A :



dont les jacobiennes et les tenseurs des déformations sont respectivement :

transformation $\mathring{\mathcal{C}}$: $\overset{o}{J}_{\bar{a}}$ et $\overset{o}{\eta}_{\bar{a}}$ au point $P(a_{\bar{a}})$

transformation $\mathcal{C}$: J_a et η_a au point $P(x_a)$

transformation $\bar{\mathcal{C}}$: $\bar{J}_{\bar{a}} = J_a \overset{o}{J}_{\bar{a}}$ et $\bar{\eta}_{\bar{a}}$ au point $P(x_{\bar{a}})$

Soit ϕ l'énergie (interne ou libre) massique au point P dans l'état $(\mathcal{E})$. Les constantes élastiques au point P (a) de l'état de référence (R) sont définies en (1.1.39).

Les tenseurs des déformations $\overset{\approx}{\eta}$ et $\overset{\approx}{\bar{\eta}}$ sont reliés par (1.1.13), d'où :

$$\frac{\partial \bar{\eta}_{rs}}{\partial \eta_{ij}} = \overset{o}{J}_{ir} \overset{o}{J}_{js}$$

En effectuant le changement de variables $\tilde{\tilde{\eta}} \to \mathring{\tilde{\eta}}$, (1.1.39) s'écrit donc :

$$C^{\sigma}_{i_1 j_1 \cdots i_n j_n}(\sigma) = \rho(a)\left(\frac{\partial^{(n)}\phi}{\partial \bar{\eta}_{r_1 s_1} \cdots \partial \bar{\eta}_{r_n s_n}}\right)_{\sigma}(\sigma, \bar{\eta}=\mathring{\eta}) \times\left(\mathring{J}_{i_1 r_1}\mathring{J}_{j_1 s_1}\right)\times\cdots\times\left(\mathring{J}_{i_n r_n}\mathring{J}_{j_n s_n}\right) \qquad (1.1.42)$$

En développant ϕ d'une manière analogue à (1.1.38)

$$\rho(\bar{a})\,\phi(\sigma,\bar{\eta}) = \rho(\bar{a})\,\phi(\sigma,\bar{\eta}=0) + \bar{C}^{\sigma}_{ij}(\sigma)\,\bar{\eta}_{ij} + \frac{1}{2!}\bar{C}^{\sigma}_{ijkl}(\sigma)\,\bar{\eta}_{ij}\,\bar{\eta}_{kl} + \cdots \qquad (1.1.43)$$

où les $\bar{C}^{\sigma}_{ij\ldots}(\sigma)$ sont les constantes élastiques de l'état $(\bar{R})$, il vient (au point P (a)) :

$$C^{\sigma}_{i_1 j_1 \cdots i_n j_n}(\sigma) = \frac{\rho(a)}{\rho(\bar{a})}\left[\bar{C}^{\sigma}_{r_1 s_1 \cdots r_n s_n}(\sigma) + \frac{1}{1!}\bar{C}^{\sigma}_{r_1 s_1 + \cdots + r_{n+1} s_{n+1}}(\sigma)\,\mathring{\eta}_{r_{n+1} s_{n+1}} + \cdots\right]\left(\mathring{J}_{i_1 r_1}\mathring{J}_{j_1 s_1}\right)\cdots\left(\mathring{J}_{i_n r_n}\mathring{J}_{j_n s_n}\right)$$

On a par exemple, pour les constantes d'ordre 2 :

$$\boxed{C^{\sigma}_{ijkl}(\sigma) = \frac{\rho(a)}{\rho(\bar{a})}\left[\bar{C}^{\sigma}_{mnpq}(\sigma) + \frac{1}{1!}\bar{C}^{\sigma}_{mnpqrs}(\sigma)\,\mathring{\eta}_{rs} + \cdots\right]\left(\mathring{J}_{im}\mathring{J}_{jn}\right)\left(\mathring{J}_{kp}\mathring{J}_{lq}\right)} \qquad (1.1.44)$$

Le rapport $\frac{\rho\ (a)}{\rho\ (\bar{a})}$ est donné par la formule (1.1.2) : $\frac{\rho\ (a)}{\rho\ (\bar{a})} = \frac{1}{\det \overset{o}{J}_a}$.

B-2 TRANSFORMATION THERMOELASTIQUE INFINITESIMALE

1) Généralités

Le cristal est dans un état $(\mathcal{E})$, l'état de référence étant (R). Pour alléger l'écriture, le signe $\approx$ sera omis sur les grandeurs tensorielles, et, bien que toutes les relations ci-après aient un caractère local, le point P (x_a) du cristal où sont calculées les grandeurs thermoélastiques ne sera pas précisé.

Les premières relations thermoélastiques sont données par (1.1.35) :

$$\left| \begin{array}{l} U = U\,(S\,,\eta\,) \\ F = F\,(\theta\,,\eta\,) \end{array} \right.$$

L'introduction des constantes élastiques conduit ensuite à l'équation d'état du cristal (1.1.40) : en désignant par u le gradient de déplacement, elle s'écrit : $T = T(\theta\,,\,u\,) = T\,(S\,,u\,)$, ou $u = u\,(\theta\,,T) = u\,(S\,,T)$. Il est important de remarquer que, dans le cas général, le tenseur des contraintes dépend de la "partie rotation" de la transformation $(R) \rightarrow (\mathcal{E})$. L'écriture $T = T\,(\sigma\,,\eta\,)$ est erronée, et contredite par l'examen de la formule (1.1.40). Ainsi, le "bon paramètre" cinématique est le gradient de déplacement, et non le tenseur des déformations.

Enfin, l'équation d'état conduit à un troisième groupe de relations : $S = S\,(\theta\,,T) = S\,(\theta\,,u\,)$.

2) Tenseurs et grandeurs thermoélastiques

Dans tout ce qui suit, la transformation $(R) \rightarrow (\mathcal{E})$, est infinitésimale, et les grandeurs thermoélastiques introduites sont celles de l'état (R). Dans cet état, la température et l'entropie sont θ_R et S_R .

Les relations $T = T\,(\theta\,,u) = T\,(S\,,u)$ conduisent à :

$$\left| \begin{array}{l} \delta T_{ij} = \beta_{ij}\,\delta\theta \;+\; b^{\theta}_{ijkl}\,u_{kl} \\ \delta T_{ij} = \sigma_{ij}\,\delta S \;+\; b^{S}_{ijkl}\,u_{kl} \end{array} \right. \qquad (1.1.45)$$

En utilisant (1.1.40), on trouve pour b^{σ} ($\sigma = \theta$ ou S) :

$$b^{\sigma}_{ijkl} = c^{\sigma}_{ijkl}(\sigma_R) + \delta_{kj}\,c^{\sigma}_{il}(\sigma_R) + \delta_{ki}\,c^{\sigma}_{lj}(\sigma_R) - \delta_{kl}\,c^{\sigma}_{ij}(\sigma_R) \qquad (1.1.46)$$

où $c^{\sigma}_{pq}\,(\sigma_R)$ est le tenseur des contraintes dans l'état (R).

En décomposant le gradient de déplacement suivant (1.1.11) :

$$u = \eta + \omega$$

où η est symétrique et ω antisymétrique, (1.1.45) s'écrit :

$$\left| \begin{array}{l} \delta T_{ij} = \beta_{ij}\, \delta\theta + B^{\theta}_{ijkl}\, \eta_{kl} + \Omega^{\theta}_{ijkl}\, \omega_{kl} \\ \delta T_{ij} = \sigma_{ij}\, \delta S + B^{S}_{ijkl}\, \eta_{kl} + \Omega^{S}_{ijkl}\, \omega_{kl} \end{array} \right.$$

où B^{σ} est le tenseur des *compressibilités* (isothermes ou adiabatiques). Compte tenu de la symétrie de η , il s'écrit :

$$B^{\sigma}_{ijkl} = \frac{1}{2}\left[b^{\sigma}_{ijkl} + b^{\sigma}_{ijlk} \right] \qquad (1.1.47)$$

Les tenseurs b^{σ} et B^{σ} ne s'identifient aux constantes élastiques du second ordre que dans le cas où le tenseur des contraintes dans l'état (R) est nul.

En écrivant l'équation d'état sous la forme

$$u = u\,(\theta, T) = u\,(S\,,\ T),$$

on obtient :

$$\left| \begin{array}{l} u_{ij} = \lambda_{ij}\, \delta\theta + s^{\theta}_{ijkl}\, \delta T_{kl} \\ u_{ij} = \rho_{ij}\, \delta S + s^{S}_{ijkl}\, \delta T_{kl} \end{array} \right. \qquad (1.1.48)$$

En comparant ces relations avec (1.1.45), on obtient :

$$\left| \begin{array}{l} \lambda_{ij} = - s^{\theta}_{ijkl}\, \beta_{kl} \\ \rho_{ij} = - s^{S}_{ijkl}\, \sigma_{kl} \\ s^{\theta}_{ijkl}\, b^{\theta}_{klmn} = \delta_{im}\, \delta_{jn} \\ s^{S}_{ijkl}\, b^{S}_{klmn} = \delta_{im}\, \delta_{jn} \end{array} \right. \qquad (1.1.49)$$

Le tenseur des flexibilités (isothermes ou adiabatiques) est défini par :

$$S^{\sigma}_{ijk\ell} = \frac{1}{2}\left[s^{\sigma}_{ijk\ell} + s^{\sigma}_{jik\ell}\right] \qquad (1.1.50)$$

D'après (1.1.47), il est donc l'inverse du tenseur des compressibilités :

$$S^{\sigma}_{ijk\ell}\, B^{\sigma}_{k\ell mn} = \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\,\delta_{jn} + \delta_{in}\,\delta_{jm}\right) \qquad (1.1.51)$$

Enfin, le tenseur de dilation thermique α est la partie symétrique de λ :

$$\alpha_{ij} = \frac{1}{2}\left(\lambda_{ij} + \lambda_{ji}\right) \qquad (1.1.52)$$

Il rend compte de la déformation thermique pure (sans rotation) du cristal, à contraintes constantes. En utilisant (1.1.50), il est relié aux flexibilités isothermes par :

$$\alpha_{ij} = -\, S^{\theta}_{ijk\ell}\, \beta_{k\ell} \qquad (1.1.53)$$

Le troisième groupe de relations : $S = S(\theta, T) = S(\theta, u)$ s'écrit sous la forme :

$$\left|\begin{array}{l} \delta S = \dfrac{1}{\theta_R}\left[C_T\,\delta\theta + h_{ij}\,\delta T_{ij}\right] \\ \delta S = \dfrac{1}{\theta_R}\left[C_u\,\delta\theta + \ell_{ij}\,u_{ij}\right] \end{array}\right. \qquad (1.1.54)$$

C_T et C_u sont les chaleurs massiques à contrainte et gradient de déplacement constant, h et ℓ les tenseurs calorimétriques.

En écrivant que δS est une différentielle totale, on obtient les relations de Clapeyron :

$$\left|\begin{array}{l} \left(\dfrac{\partial C_u}{\partial u_{ij}}\right)_{\theta} = \left(\dfrac{\partial \ell_{ij}}{\partial \theta}\right)_{u} - \dfrac{\ell_{ij}}{\theta_R} \\ \left(\dfrac{\partial C_T}{\partial T_{ij}}\right)_{\theta} = \left(\dfrac{\partial h_{ij}}{\partial \theta}\right)_{T} - \dfrac{h_{ij}}{\theta_R} \end{array}\right. \qquad (1.1.55)$$

Enfin, la comparaison de (1.1.54) avec (1.1.45) et (1.1.48) fournit plusieurs relations :

$$\left|\begin{array}{l} \beta_{ij} = \dfrac{C_u}{\theta_R}\,\sigma_{ij} \\ b^{\theta}_{ijkl} = \dfrac{\sigma_{ij}\,\ell_{kl}}{\theta_R} + b^{s}_{ijkl} \\ \quad \text{etc} \end{array}\right. \qquad (1.1.56)$$

3) Relations de Maxwell

Les variations de U et F lors d'une transformation infinitésimale sont données par (1.1.35) .

En introduisant le gradient de déplacement, ces équations deviennent :

$$\left|\begin{array}{l} \delta U = \theta\,\delta S + \dfrac{1}{2\rho}\,T_{ij}\left(\zeta_{ki}\,\zeta_{kj} + \zeta_{ki}\,\zeta_{kj}\right)\delta u_{pk} \\ \delta F = -S\,\delta\theta + \dfrac{1}{2\rho}\,T_{ij}\left(\zeta_{ki}\,\zeta_{kj} + \zeta_{ki}\,\zeta_{kj}\right)\delta u_{pk} \end{array}\right.$$

Ces différentielles étant totales, on obtient les relations de Maxwell dans l'état (R) :

$$\left|\begin{array}{l} \left(\dfrac{\partial\theta}{\partial u_{ij}}\right)_S(R) = \dfrac{1}{\rho_R}\left(\dfrac{\partial T_{ij}}{\partial S}\right)_u(R) \\ \left(\dfrac{\partial S}{\partial u_{ij}}\right)_\theta(R) = -\dfrac{1}{\rho_R}\left(\dfrac{\partial T_{ij}}{\partial\theta}\right)_u(R) \end{array}\right. \qquad (1.1.57)$$

c'est-à-dire, avec les notations précédentes :

$$\ell_{ij} = -\frac{C_u}{\rho_R}\,\sigma_{ij} = -\frac{\theta_R}{\rho_R}\,\beta_{ij} \qquad (1.1.58)$$

La différence entre les constantes élastiques du second ordre isothermes et adiabatiques peut être calculée en fonction du tenseur d'augmentation thermique de contrainte β .

En remarquant : $b^S_{ijk\ell} - b^\theta_{ijk\ell} = B^S_{ijk\ell} - B^\theta_{ijk\ell} = C^S_{ijk\ell} - C^\theta_{ijk\ell}$

les équations (1.1.56) et (1.1.58) donnent :

$$C^S_{ijk\ell} - C^\theta_{ijk\ell} = \frac{\theta_R}{\rho_R C_u} \beta_{ij} \beta_{k\ell} \qquad (1.1.59)$$

C - PROPAGATION D'UNE ONDE ÉLASTIQUE DANS UN CRISTAL UNIFORMÉMENT CONTRAINT

C-1 EQUATIONS DE PROPAGATION

Le tenseur des contraintes T (R) de l'état de référence (R) est supposé *uniforme*, ainsi que la masse volumique ρ (R). On supposera nulles (ou négligeables) les forces volumiques extérieures (pesanteur par exemple).

L'équation du mouvement est donnée par (1.1.19). En désignant par u le déplacement du point P (a), la linéarisation de $\rho\,(x_a)\,\frac{D\vec{v}}{Dt}$ conduit à :

$$\rho(R)\,\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}(a) = \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}\right)(x_a) \qquad (1.1.60)$$

Le tenseur des contraintes en $P\,(x_a)$ est donné par (1.1.40). On supposera que la transformation $(R)\rightarrow(\mathcal{E})$ résultant du passage de l'onde s'effectue de manière adiabatique, et on désignera par S_R l'entropie massique (uniforme) du cristal dans l'état (R).

La linéarisation par rapport à u du tenseur des contraintes en $P\,(x_a)$ conduit à l'équation de propagation linéaire :

$$\rho(R)\,\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \left(C^S_{ijkl}(S_R) + \delta_{ik}\,T_{jl}(R)\right)\frac{\partial^2 u_k}{\partial a_j\,\partial a_l} \qquad (1.1.61)$$

où les C^S_{ijkl} sont les constantes élastiques adiabatiques du second ordre de l'état (R) contraint.

On définit les coefficients de propagation par :

$$S^S_{ijkl} = C^S_{ijkl}(S_R) + \delta_{ik} T_{jl}(R) \qquad (1.1.62)$$

Ils ne coïncident avec les constantes élastiques du second ordre que si l'état (R) est non contraint.

Dans le cas d'une onde plane se déplaçant à la vitesse V dans la direction $\vec{n}$, la solution générale de (1.1.61) est :

$$u_i = {}^{o}u_i \, e^{j\omega\left[t - \frac{n_r a_r}{V}\right]}$$

(1.1.61) s'écrit alors :

$$\rho(R) V^2 {}^{o}u_i = \Gamma_{ik} {}^{o}u_k \qquad (1.1.63)$$

$$\Gamma_{ik} = S^S_{ijkl} n_j n_l \qquad (1.1.64)$$

est le *tenseur de Christoffel* associé à l'onde de vecteur $\vec{k} = k\vec{n}$.

La résolution de l'équation aux valeurs propres (1.1.63) donne l'expression de $\rho(R) V^2$ en fonction des coefficients de propagation.

C-2 VITESSE NATURELLE

L'état naturel du cristal est (N). Il est supposé libre de toute contrainte, la température θ_o et la masse volumique ρ_o y sont uniformes.

Le transducteur est collé sur une face plane F_1 de l'échantillon, à la distance ℓ_o de la face opposée F_2 , parallèle à F_1 . La transformation $(N) \rightarrow (R)$ étant homogène, F_1 et F_2 restent parallèles. On supposera de plus que *la normale* $\vec{n}$ *à* F_1 *et* F_2 - *qui est aussi la direction de propagation de l'onde - est invariante pendant la transformation* (le transducteur reste immobile).

Dans l'état (R), la distance entre F_1 et F_2 est ℓ. Si t est le temps d'aller et retour de l'onde dans le cristal, la vitesse de

propagation est simplement $V = \frac{2\ell}{t}$.

La "vitesse naturelle" est définie par :

$$W = \frac{2\ell_o}{t} = \frac{\ell_o}{\ell} V \qquad (1.1.65)$$

Le rapport $\frac{\ell_o}{\ell}$ peut être calculé en fonction de la jacobienne J^o ou du gradient de déplacement u^o de la transformation $(N) \to (R)$:

$$\frac{\ell_o}{\ell} = \frac{1}{n_i n_j F_{ij}} = \frac{1}{1 + n_i n_j u_{ij}} \qquad (1.1.66)$$

Dans les expériences mises en oeuvre, la transformation $(N) \to (R)$ s'effectue à température constante θ_o . On peut calculer les variations au premier ordre de $\rho_o W^2$ (homogène à une constante élastique) en fonction du tenseur des contraintes $T(R)$. En utilisant (1.1.2), (1.1.65) , (1.1.66) , il vient :

$$\left(\frac{\partial(\rho_o W^2)}{\partial T_{mn}(R)}\right)_\theta (N) = \left(\frac{\partial(\rho_R V^2)}{\partial T_{mn}(R)}\right)_\theta (N) + \rho_o V_o^2 \left[\bar{S}^\theta_{iimn}(\theta_o) - 2 n_i n_j \bar{S}^\theta_{ijmn}(\theta_o) \right] \qquad (1.1.67)$$

où V_o est la vitesse de l'onde dans l'état (N), et les $\bar{S}^\theta_{ijmn}$ sont les flexibilités isothermes de l'état naturel, définies par (1.1.50) et (1.1.48).

Le premier terme du membre de droite s'exprime en fonction des dérivées isothermes par rapport à $T_{mn}(R)$ des constantes élastiques adiabatiques C^S_{ijkl} de l'état (R), par l'intermédiaire de (1.1.63).

La formule (1.1.42) donne :

$$C^S_{ijkl}(S) = \frac{1}{\det F} \left(F_{ia} F_{jb}\right)\left(F_{kc} F_{ld}\right) \left(\frac{\partial^2(\rho_o U)}{\partial \bar{\eta}_{ab} \partial \bar{\eta}_{cd}}\right)_S (S, \bar{\eta} = \mathring{\eta})$$

Sa dérivation isotherme par rapport à $T_{mn}(R)$, évaluée dans l'état (N) , fait apparaître des termes du type :

$$\left(\frac{\partial \mathring{u}_{xy}}{\partial T_{mn}(R)}\right)_{\theta}(N) = \bar{\Lambda}^{\theta}_{xymn} \qquad \text{(voir (1.1.48))}$$

L'état (N) étant sans contrainte, les formules (1.1.49), (1.1.46) et (1.1.47) montrent que $\bar{s}^{\theta}_{xymn} = \bar{S}^{\theta}_{xymn}$ est l'inverse du tenseur des constantes élastiques $\bar{C}^{\theta}_{ijkl}(\theta_o)$ de l'état naturel.

La dérivation de $C^{S}_{ijkl}(S)$ fait également apparaître un terme du type (constante mixte du troisième ordre) :

$$\bar{C}^{ss\theta}_{ijklxy}(S,\theta) = \left[\frac{\partial}{\partial \mathring{\eta}_{xy}}\left(\frac{\partial^2(\rho_o U)}{\partial \bar{\eta}_{ij}\,\partial \bar{\eta}_{kl}}\right)_{S}(S,\bar{\eta}=\mathring{\eta})\right]_{\theta}(S,\theta,\mathring{u}=0) \qquad (1.1.68)$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$\left(\frac{\partial C^{S}_{ijkl}(S)}{\partial T_{mn}(R)}\right)_{\theta}(N) = \Big[-\bar{C}^{S}_{ijkl}(S_o)\,\delta_{xy} + \bar{C}^{S}_{yjkl}(S_o)\,\delta_{ix} + \bar{C}^{S}_{iykl}(S_o)\,\delta_{jx}$$
$$+ \bar{C}^{S}_{ijyl}(S_o)\,\delta_{kx} + \bar{C}^{S}_{ijky}(S_o)\,\delta_{lx} + \bar{C}^{ss\theta}_{ijklxy}(S_o,\theta_o)\Big]\,\bar{S}^{\theta}_{xymn}(\theta_o) \qquad (1.1.69)$$

Dans le cas où la contrainte T (R) est hydrostatique : $T_{mn}(R) = -P\,\delta_{mn}$. La formule (1.1.69) est réécrite facilement.

La compressibilité linéique isotherme dans la direction $\vec{n}$ est :

$$\bar{B}^{\theta}_{\vec{n}}(\theta_o) = -\frac{1}{\ell_o}\left(\frac{\partial \ell}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = n_i n_j\,\bar{S}^{\theta}_{ijmm}(\theta_o)$$

et la compressibilité volumique isotherme est :

$$\bar{B}^{\theta}(\theta_o) = -\frac{1}{v_o}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = \bar{S}^{\theta}_{iijj}(\theta_o)$$

où v est le volume du cristal.

La formule (1.1.67) peut alors être réécrite :

$$\left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_\theta(N) = \left(\frac{\partial(\rho_R V^2)}{\partial P}\right)_\theta(N) + \rho_0 V_0^2 \left[2\,\bar{B}^{\theta}_{\vec{R}}(\theta_0) - \bar{B}^{\theta}(\theta_0)\right] \qquad (1.1.70)$$

A N N E X E

EXPRESSION DU JACOBIEN $\det \tilde{\tilde{J}}$ EN FONCTION DU TENSEUR DES DÉFORMATIONS

La formule (1.1.5) donne : $(\det \tilde{\tilde{J}}_a)^2 = \det (2\tilde{\tilde{\eta}}_a + \tilde{\tilde{1}})$.

Dans la base propre de $\tilde{\tilde{\eta}}$, on a :

$$2\tilde{\tilde{\eta}}' + \tilde{\tilde{1}} = \begin{pmatrix} 2\eta_1' + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2\eta_2' + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta_3' + 1 \end{pmatrix}$$

d'où : $\det (2\tilde{\tilde{\eta}}' + \tilde{\tilde{1}}) = 1 + 2(\eta_1' + \eta_2' + \eta_3') + 4(\eta_1'\eta_2' + \eta_1'\eta_3' + \eta_2'\eta_3') + 8\ \eta_1'\eta_2'\eta_3'$

soit : $\det (2\tilde{\tilde{\eta}}' + \tilde{\tilde{1}}) = 1 + 2\,\mathrm{Tr}\,\tilde{\tilde{\eta}}' + 4\,\mathrm{Tr\,co}\tilde{\tilde{\eta}}' + 8\det\tilde{\tilde{\eta}}'$, où $\mathrm{Tr\,co}\tilde{\tilde{\eta}}'$ est la trace du tenseur des cofacteurs de $\tilde{\tilde{\eta}}'$.

Le déterminant et la trace d'un tenseur étant invariants par changement de base, on en déduit :

$$\det \tilde{\tilde{J}}_a = (1 + 2\,\mathrm{Tr}\,\tilde{\tilde{\eta}}_a + 4\,\mathrm{Tr\,co}\tilde{\tilde{\eta}}_a + 8\det\tilde{\tilde{\eta}}_a)^{1/2}$$

On peut vérifier d'autre part les relations suivantes :

$$\left|\begin{array}{l} \mathrm{Tr}\,\tilde{\tilde{\eta}} = \eta_{ii} \\ \mathrm{Tr\,co}\tilde{\tilde{\eta}} = \frac{1}{2}\left[\eta_{ii}\eta_{kk} - \eta_{ij}\eta_{ij}\right] \\ \det\tilde{\tilde{\eta}} = \frac{1}{3}\eta_{ij}\eta_{jl}\eta_{il} - \frac{1}{2}\eta_{ij}\eta_{ij}\eta_{ll} + \frac{1}{6}\eta_{ii}\eta_{jj}\eta_{ll} \end{array}\right.$$

D'où :

$$\det \tilde{\tilde{J}}_a = 1 + \eta_{ii} + \left(\frac{1}{2} \eta_{ii}\eta_{jj} - \eta_{ij}\eta_{ij} \right) + \left(\frac{1}{6} \eta_{ii}\eta_{jj}\eta_{kk} - \eta_{ij}\eta_{ij}\eta_{kk} + \frac{4}{3} \eta_{ij}\eta_{jk}\eta_{ik} \right) + \cdots$$

que l'on peut écrire :

$$\det \tilde{\tilde{J}}_a = 1 + \Lambda_{ij}\eta_{ij} + \frac{1}{2!} \Lambda_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \frac{1}{3!} \Lambda_{ijklmn}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn} + \cdots$$

les tenseurs $\Lambda_{ijkl\ldots}$ possédant la symétrie de Voigt :

$$\Lambda_{ij} = \delta_{ij}$$

$$\Lambda_{ijkl} = \delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{jk}\delta_{il}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{ijklmn} = {} & \delta_{ij}\delta_{kl}\delta_{mn} - 3\delta_{mn}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{jk}\delta_{il}\right) \\ & + \delta_{jk}\delta_{im}\delta_{ln} + \delta_{jk}\delta_{in}\delta_{lm} + \delta_{jl}\delta_{im}\delta_{kn} + \delta_{jl}\delta_{in}\delta_{km} \\ & + \delta_{ik}\delta_{jm}\delta_{ln} + \delta_{ik}\delta_{jn}\delta_{lm} + \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn} + \delta_{il}\delta_{jn}\delta_{km}\end{aligned}$$

etc

BIBLIOGRAPHIE GENERALE DU CHAPITRE 1

SEDOV . Mécanique des milieux continus . Editions de Moscou (1975)

LANDAU, LIFCHITZ . Théorie de l'élasticité . Editions de Moscou (1967)

WALLACE . Thermoelastic theory of stressed crystals
in Solid State Physics n° 25 (1970) p. 301

WALLACE . Thermodynamics of crystals . John Wiley and Sons (1972)

ZAROCHENTSEV, OREL, VARYUKHIN . Elastic constants of a stressed crystal
1. General theory . Phys. Stat. Sol. (a)
vol. 52 , p. 455 (1979)

M. FISCHER . Etude des constantes élastiques des 3e et 4e ordres de
monocristaux ioniques . Thèse de doctorat es Sciences.
Université Pierre et Marie Curie (Novembre 1979)

WALLACE . Thermoelasticity of stressed materials and comparison of
various elastic constants . Phys. Rev. vol. 162 n° 3
p. 776 (1967)

CHAPITRE 2

CRISTALLOGRAPHIE ET DYNAMIQUE DU RESEAU CRISTALLIN

Ce chapitre présente les notions de cristallographie et de dynamique du réseau dont la connaissance est nécessaire pour effectuer la bloc-diagonalisation de la matrice dynamique.

Un exposé rapide de la théorie des représentations des groupes finis est donné en annexe, dont les résultats sont utilisés en partie C .

A - ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE

A-1 GROUPE D'ESPACE D'UN CRISTAL

Le groupe d'espace G d'un cristal est l'ensemble des opérations affines amenant le cristal en coïncidence avec lui-même. L'une quelconque de ces opérations est notée $\{R/t\}$ (opérateur de Seitz), telle que :

$$\forall r \ , \ \{R/t\}\ (r) = Rr + t$$

où t est une translation, et R une transformation orthogonale (droite ou gauche).

L'identité est $\{1/0\}$, où 1 est la transformation identique, et 0 le vecteur nul. Une translation pure est notée $\{1/t\}$, et une transformation orthogonale pure $\{R/0\}$.

Chacune des transformations de G laissant le cristal invariant, G est à l'évidence un groupe (en général non abélien).

On a les relations :

$$\left| \begin{array}{l} \{R/t\}^{-1} = \{R^{-1} \,|\, -R^{-1}t\} \\ \{R/t\}\{R'/t'\} = \{RR' \,|\, Rt' + t\} \end{array} \right. \qquad (1.2.1.)$$

Un groupe d'espace est symmorphique si :

$$\forall \ \{R/t\} \in G \ , \ \{1/t\} \in G$$

S'il existe un élément $\{R/t\}$ de G tel que $\{1/t\} \notin G$, G est non symmorphique, et t est alors une translation non primitive. Les groupes non symmorphiques sont des groupes comportant des axes hélicoïdaux ou des plans de glissement.

Le groupe ponctuel G_p d'un cristal est défini comme étant l'ensemble des parties orthogonales de G. Il faut bien remarquer que, si $R \in G_p$, cela ne signifie pas nécessairement $\{R/0\} \in G$, mais seulement qu'il existe un vecteur t de translation tel que $\{R/t\} \in G$ Autrement dit, on n'a pas forcément $G_p \subset G$.

La structure de groupe de G montre que G_p est également un groupe, de plus abélien.

A-2 SOUS-GROUPE DES TRANSLATIONS PURES

Soit T l'ensemble des translations pures de G : $T = \{\{1/t\} / \{1/t\} \in G\}$. Contrairement à G_p, on a $T \subset G$, mais si G n'est pas symmorphique, il peut exister des vecteurs t de translation tels qu'il existe R avec $\{R/t\} \in G$, et $\{1/t\} \notin G$.

T n'est l'ensemble des "parties translation" des opérateurs de Seitz que si le groupe d'espace est symmorphique.

T est à l'évidence un sous-groupe de G. Un fait important est *qu'il est distingué*.

En effet, soit $\{1/t'\} \in T$, et $\{R/t\} \in G$, quelconques .

Montrons que : $\{R/t\}^{-1} \{1/t'\} \{R/t\} \in T$

On a : $\{R/t\}^{-1} \{1/t'\} \{R/t\} = \{1|R^{-1}t'\}$

G étant stable : $\{R/t\}^{-1} \{1/t'\} \{R/t\} \in G$, d'où $\{1|R^{-1}t'\} \in G$, et comme il s'agit d'une translation pure : $\{1|R^{-1}t'\} \in T$, ce qui démontre que T est distingué.

Le groupe quotient G/T est l'ensemble des classes d'équivalence de la relation :

$$\{R'/t'\} \; R \; \{R/t\} \Leftrightarrow \{R'/t'\} \in T \; \{R/t\} \quad (\text{ou } \{R/t\} \; T)$$

Un résultat fondamental est *l'isomorphisme de G/T et* G_p.

Il s'agit de montrer que, si $\{R/t\}$ et $\{R'/t'\}$ appartiennent à G, alors :

$$R = R' \Leftrightarrow \dot{\overbrace{\{R/t\}}} = \dot{\overbrace{\{R'/t'\}}}$$

- Théorème direct : soit deux transformations $\{R/t\}$ et $\{R/t'\}$ de G, ayant même partie orthogonale R.

On a $\{R/t\} \in G$, donc $\{R/t\}^{-1} \in G$, et $\{R/t\}^{-1} = \{R^{-1}|-R^{-1}t\}$.

D'autre part, $\{R/t'\} \in G$, donc $\{R/t'\}\{R/t\}^{-1} \in G$, soit : $\{1|-t+t'\} \in G$, et $\{1|-t+t'\} \in T$.

En posant $\tau = -t+t'$, on a montré l'existence d'une translation $\{1/\tau\}$ telle que : $\{R/t'\} = \{1/\tau\}\{R/t\}$.

D'où $\{R/t'\} \in \dot{\widehat{\{R/t\}}}$, et $\dot{\widehat{\{R/t'\}}} = \dot{\widehat{\{R/t\}}}$

- Théorème réciproque : soit deux transformations $\{R/t\}$ et $\{R'/t'\}$ de G, telles que : $\dot{\widehat{\{R/t\}}} = \dot{\widehat{\{R'/t'\}}}$

Alors, il existe une translation $\{1/\tau\}$ de T , telle que : $\{R'/t'\} = \{1/\tau\}\{R/t\}$, soit : $\{R'/t'\} = \{R/t+\tau\}$

D'où $R = R'$.

L'isomorphisme entre G/T et G_p justifie l'introduction de G_p comme l'ensemble des parties orthogonales des opérateurs de Seitz, et non pas comme le sous-ensemble de G formé des transformations orthogonales pures. Cette définition, qui pouvait paraître insolite à première vue, prend tout son sens par l'introduction de G/T.

A-3 RESEAUX DE BRAVAIS

Le réseau de Bravais d'un cristal est l'ensemble des points de l'espace engendrés par le sous-groupe T de G des translations. C'est en quelque sorte l'ossature de la structure du cristal. (L'origine du repère est simplement choisie comme l'un des points du réseau).

Tout vecteur t de T peut s'écrire $t = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$ où n_1 , n_2 , n_3 sont des entiers, et t_1 , t_2 , t_3 des vecteurs de T appelés translations primitives. Un réseau de Bravais se présente

donc comme un ensemble de points régulièrement disposés dans l'espace.

Pour un réseau de Bravais donné, il existe une infinité de triplets primitifs (t_1, t_2, t_3) engendrant T. Le parallélépipède formé par un triplet de translations primitives est une maille élémentaire du réseau. Chaque maille élémentaire ne contient qu'un point du réseau.

Un fait important est l'invariance du réseau de Bravais par le groupe ponctuel G_p.

En effet, soit un groupe d'espace G, son groupe ponctuel G_p , et son réseau de Bravais engendré par le sous-groupe T des translations.

Soit $\{R/t\} \in G$, quelconque, et $\{1/\tau\} \in T$.

Alors, G étant un groupe, $\{R/t\}\ \{1/\tau\}\ \{R/t\}^{-1} \in G$

soit, en effectuant le calcul : $\{1/R\tau\} \in G$, d'où $\{1/R\tau\} \in T$, qui montre que le point défini par $R\tau$ est un point du réseau de Bravais. R étant un élément quelconque de G_p , on en déduit l'invariance du réseau de Bravais par l'action du groupe ponctuel.

La *syngonie* d'un réseau de Bravais est définie comme étant le sous-groupe du groupe orthogonal d'ordre 3, laissant invariant le réseau de Bravais.

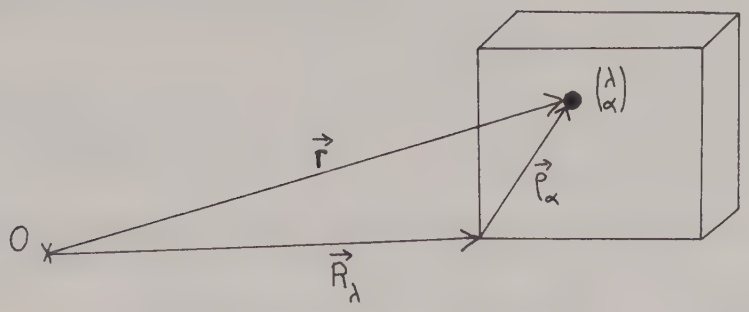
D'après ce qui précède, il est clair que le groupe ponctuel d'un groupe d'espace G est un sous-groupe de la syngonie du réseau de Bravais correspondant.

A-4 ACTION D'UN OPERATEUR DE SEITZ SUR LE RESEAU MAILLE

Dans un réseau maillé, chaque atome est repéré par la maille λ dans laquelle il se trouve, et sa position α dans la maille.

Les mailles sont repérées par le vecteur correspondant du réseau de Bravais, soit : $R\lambda = \lambda_1 t_1 + \lambda_2 t_2 + \lambda_3 t_3$, où $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont entiers, et t_1, t_2, t_3 définissent la maille élémentaire choisie.

Le rayon vecteur de l'atome noté $\binom{\lambda}{\alpha}$ est alors $r = R_\lambda + \rho_\alpha$



Soit : $\varphi = \{R/t\}$ un opérateur du groupe d'espace G du cristal, transformant l'atome $\binom{\lambda}{\alpha}$ en l'atome $\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$.

D'une manière générale, il n'y a aucune raison pour que $\binom{\lambda}{\alpha}$ et $\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$ soient équivalents, c'est-à-dire $\alpha_1 = \alpha$.

L'application φ définit une correspondance f_φ entre atomes non équivalents, telle que $\alpha_1 = f_\varphi(\alpha)$, et $\rho_{\alpha_1} = \rho_{f_\varphi(\alpha)}$

Cette correspondance f_φ est de plus bijective (montré plus loin).

La position de l'atome $\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$ est déterminée par :

$$R_{\lambda_1} + \rho_{\alpha_1} = \{R/t\}\ (R_\lambda + \rho_\alpha) = R\,R_\lambda + R\rho_\alpha + t \qquad (1.2.2)$$

R_λ étant un vecteur de maille, et le groupe ponctuel G_p de G laissant invariant le réseau de Bravais, $R\,R_\lambda$ est aussi un vecteur de maille.

$R\rho_\alpha + t$ est donc la somme de ρ_{α_1} et d'un certain vecteur de maille R_{λ_o}, qui dépend de φ et de α.

L'application φ induit donc une correspondance g_φ entre atomes non équivalents et mailles du cristal, telle que :

$$\lambda_o = g_\varphi(\alpha)\ , \text{ et } R_{\lambda_o} = R_{g_\varphi(\alpha)}$$

A l'évidence, g_φ ne peut être bijective.

On a donc finalement :

$$\boxed{\begin{aligned} R\rho_\alpha + t &= R_{g_\varphi}(\alpha) + \rho_{f_\varphi}(\alpha) \\ \{R/t\}\,(R_\lambda + \rho_\alpha) &= (R\,R_\lambda + R_{g_\varphi}(\alpha)) + \rho_{f_\varphi}(\alpha) \end{aligned}} \qquad (1.2.3)$$

Montrons maintenant que f_φ est bijective.

Il suffit de montrer qu'elle est injective :

soit α et β tels que $f_\varphi(\beta) = f_\varphi(\alpha)$

on a : $\left|\begin{array}{l} R\rho_\alpha + t = R_{g_\varphi}(\alpha) + \rho_{f_\varphi}(\alpha) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{d'où : } R(\rho_\beta - \rho_\alpha) = R_{g_\varphi}(\beta) - R_{g_\varphi}(\alpha) \\ R\rho_\beta + t = R_{g_\varphi}(\beta) + \rho_{f_\varphi}(\beta) \end{array}\right.$

et : $\rho_\beta - \rho_\alpha = R^{-1}\,(R_{g_\varphi}(\beta) - R_{g_\varphi}(\alpha))$

$R_{g_\varphi}(\beta)$ et $R_{g_\varphi}(\alpha)$ étant des vecteurs de maille, il en est de même de $R^{-1}\,(R_{g_\varphi}(\beta) - R_{g_\varphi}(\alpha))$.

donc : $\rho_\beta = \rho_\alpha + R$, où R est un vecteur de maille.

Ceci montre que les atomes α et β sont équivalents, et $\underline{\alpha = \beta}$.

- Composition de deux opérateurs de Seitz.

Soit $\varphi = \{R/t\}$ et $\varphi' = \{R'/t'\}$ deux opérateurs de G,

et $\varphi'' = \varphi' \circ \varphi = \{R''/t''\}$, avec $\left|\begin{array}{l} R'' = R'R \\ t'' = R't + t' \end{array}\right.$

On se propose de rechercher les relations entre f_φ , $f_{\varphi'}$, $f_{\varphi''}$ et g_φ , $g_{\varphi'}$, $g_{\varphi''}$.

on a : $\varphi' \circ \varphi\,(R_\lambda + \rho_\alpha) = \varphi'\left[R\,R_\lambda + R_{g_\varphi}(\alpha) + \rho_{f_\varphi}(\alpha)\right]$

$$= R'\left(R\,R_\lambda + R_{g_\varphi}(\alpha)\right) + R_{g_{\varphi'} \circ f_\varphi}(\alpha) + \rho_{f_{\varphi'} \circ f_\varphi}(\alpha)$$

soit : $\varphi' o \varphi \ (R_\lambda + \rho_\alpha) = R'' R_\lambda + R' R_{g_\varphi(\alpha)} + R_{g_{\varphi'} of_\varphi \ (\alpha)} + \rho_{f_{\varphi'} \ of_\varphi \ (\alpha)}$

D'autre part : $\varphi' o \varphi (R_\lambda + \rho_\alpha) = (R'' R_\lambda + R_{g_{\varphi' o \varphi} \ (\alpha)}) + \rho_{f_{\varphi' o \varphi} \ (\alpha)}$

Par identification, il vient :

$$\boxed{\begin{array}{l} R_{g_{\varphi' o \varphi}(\alpha)} = R' R_{g_\varphi(\alpha)} + R_{g_{\varphi'} o f_\varphi (\alpha)} \\ \rho_{f_{\varphi' o \varphi}(\alpha)} = \rho_{f_{\varphi'} o f_\varphi (\alpha)} \quad \text{soit : } f_{\varphi' o \varphi} = f_{\varphi'} o f_\varphi \end{array}} \qquad (1.2.4)$$

A-5 RESEAU RECIPROQUE

Soit $\mathcal{B}$ le réseau de Bravais d'un cristal de groupe d'espace G. $\mathcal{B}$ est défini par le sous-groupe T des translations pures de G.

Le réseau réciproque $\mathcal{K}$ de $\mathcal{B}$ est défini comme l'ensemble des vecteurs K tels que : $\forall t \in T$, $K.t = 2\pi n$, où n est entier.

Soit K un vecteur du réseau réciproque, et t_1 , t_2 , t_3 les vecteurs de maille du réseau de Bravais (non nécessairement orthogonaux).

On doit avoir en particulier :

$$\left| \begin{array}{l} K.t_1 = 2\pi n_1 \ , \ n_1 \in \mathbb{Z} \\ K.t_2 = 2\pi n_2 \ , \ n_2 \in \mathbb{Z} \\ K.t_3 = 2\pi n_3 \ , \ n_3 \in \mathbb{Z} \end{array} \right.$$

Si ces trois relations sont vérifiées, il est facile de voir que, $\forall t \in T$, $K.t = 2\pi n$.

Le vecteur K se décompose suivant les vecteurs K_1 , K_2 , K_3 définis par :

$$K_1 = 2\pi \frac{t_2 \wedge t_3}{(t_1 , t_2 , t_3)} \qquad K_2 = 2\pi \frac{t_3 \wedge t_1}{(t_1 , t_2 , t_3)} \qquad K_3 = 2\pi \frac{t_1 \wedge t_2}{(t_1 , t_2 , t_3)}$$

(on peut vérifier que ces trois vecteurs sont libres)

soit : $K = x_1 K_1 + x_2 K_2 + x_3 K_3$

Calculons les coefficients x_i :

$$K.t_i = 2\pi n_i = (x_1 K_1 + x_2 K_2 + x_3 K_3) . t_i$$

$$= \frac{2\pi}{(t_1 , t_2 , t_3)} = \left[x_1 (t_2 \Lambda t_3) + x_2 (t_3 \Lambda t_1) + x_3 (t_1 \Lambda t_2)\right] . t_i$$

$$= 2\pi x_i$$

d'où $x_i = n_i$, et x_i *est un entier.*

Le réseau réciproque est donc engendré par les vecteurs K_1 , K_2 , K_3 , et tout vecteur K du réseau réciproque s'écrit :

$$K = n_1 K_1 + n_2 K_2 + n_3 K_3$$

où les n_i sont entiers.

La syngonie d'un réseau réciproque est la même que celle du réseau direct :

soit α une transformation orthogonale laissant invariant le réseau direct : $\forall t \in T$, $\alpha t \in T$, et soit K un vecteur du réseau réciproque. Si α appartient à la syngonie du réseau direct, il en est de même de α^{-1} , et α étant orthogonale :

$$(\alpha K).t = \left[\alpha^{-1} (\alpha K)\right] . (\alpha^{-1} t) = K . (\alpha^{-1} t)$$

où $\alpha^{-1} t$ est un vecteur du réseau direct :

d'où $K . (\alpha^{-1} t) = 2\pi n$, $n \in \mathbb{Z}$.

Une démonstration similaire montre que toute transformation orthogonale appartenant à la syngonie du réseau réciproque laisse le réseau direct invariant - (On remarque cependant que les réseaux direct et réciproque ne sont en général pas des réseaux de Bravais identiques).

- Conséquence importante : Le groupe ponctuel G_p du cristal étant un sous-groupe de la syngonie, G_p laisse invariant le réseau réciproque.

A-6 REPRESENTATIONS DU SOUS-GROUPE DES TRANSLATIONS PURES

Le sous-groupe T de G des translations pures est commutatif, ses représentations sont donc d'ordre 1.

De plus, T est engendré par des vecteurs de translation primitive, t_1 , t_2 , t_3 .

Si z (t) est le complexe (matrice d'ordre 1) associé à la translation t de T , en écrivant : $t = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$, il vient, d'après la propriété d'homomorphisme :

$$z(t) = z(n_1 t_1) \times z(n_2 t_2) \times z(n_3 t_3) = z(t_1)^{n_1} \times z(t_2)^{n_2} \times z(t_3)^{n_3}$$

La connaissance des trois complexes $z(t_i)$ suffit donc à la connaissance de la représentation.

Cependant, T est un groupe infini. Afin de ramener son étude à celle d'un groupe fini, on introduit les conditions cycliques de Born-von Karman :

soit : $\{1/t_i\} \in G$, où t_i est une translation primitive.

On écrit qu'il existe un entier N "grand" tel que :

$$\{1/t_i\}^N = \{1/0\} \quad , \quad \text{soit : } \{1/N\, t_i\} = \{1/0\}$$

Cette condition revient physiquement à considérer un réseau "bouclé sur lui-même", dans les trois dimensions.

Le complexe associé à $N t_i$ est donc $z(N t_i) = z(o)$ et, d'après la correspondance des éléments neutres : $z(o) = 1$

d'où finalement : $\left[z(t_i) \right]^N = 1$

dont la solution générale est :

$$z(t_i) = e^{-\frac{2j\pi m_i}{N}} \quad , \; m_i \in \mathbb{Z}$$

Seules N valeurs de m_i donnent lieu à des $z(t_i)$ différents : il suffit de restreindre m_i à l'intervalle $[0, N[$. Ceci pouvant être fait pour $i = 1, 2, 3$, on obtient donc au total N^3 représentations irréductibles de T.

On peut voir facilement que ces N^3 représentations sont non équivalentes :

en effet, T est un groupe cyclique. Dans un groupe cyclique, il y a autant de classes de conjugaison que d'éléments du groupe. D'autre part, le nombre de représentations irréductibles non équivalentes d'un groupe est égal au nombre de ses classes de conjugaison. Il y a donc autant de représentations irréductibles non équivalentes d'un groupe cyclique, que d'éléments dans le groupe.

T possède N^3 éléments, et on a déjà trouvé toutes les N^3 représentations irréductibles de T. Donc ces N^3 représentations sont non équivalentes.

Chacune de ces représentations est caractérisée par le triplet entier (m_1, m_2, m_3) , avec $m_i \in [0, N[$.

d'où, avec $t = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3$:

$$z(t) = e^{\frac{2j\Pi}{N}\left[n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3\right]}$$

Soit $\vec{K}_1, \vec{K}_2, \vec{K}_3$ les vecteurs de base du réseau réciproque, et soit trois vecteurs $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ tels que :

$$\vec{k}_1 = \frac{\vec{K}_1}{N} , \quad \vec{k}_2 = \frac{\vec{K}_2}{N} , \quad \vec{k}_3 = \frac{\vec{K}_3}{N}$$

(fractions des vecteurs de base du réseau réciproque).

En écrivant : $\vec{k} = m_1 \vec{k}_1 + m_2 \vec{k}_2 + m_3 \vec{k}_3$, ce vecteur définit à lui seul, par l'intermédiaire du triplet (m_1 , m_2 , m_3), la représentation irréductible choisie de T.

Puisque m_i est restreint à $[0, N[$, $\vec{k}$ est restreint à appar-

tenir à la maille du réseau réciproque construite à partir de $\vec{K}_1$, $\vec{K}_2$, $\vec{K}_3$. Les points extrémités des vecteurs $\vec{k}$ sont régulièrement répartis dans la maille : il y en a N^3.

On a : $\vec{k}.\vec{t} = (m_1 \vec{k}_1 + m_2 \vec{k}_2 + m_3 \vec{k}_3).(n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3)$

$$= \frac{2\pi}{N} (m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3)$$

d'où : $$\boxed{z_{\vec{k}}(t) = e^{-j\vec{k}.\vec{t}}} \qquad (1.2.5.)$$

si $z_{\vec{k}}$ est la "représentation $\vec{k}$" .

- <u>lère zone de Brillouin</u>

Le réseau réciproque est "pavé" par les mailles bâties sur les vecteurs $(\vec{K}_1, \vec{K}_2, \vec{K}_3)$. Il est en pratique plus commode d'utiliser des "pavés" différents, construits à partir de la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

Chaque point du réseau réciproque est le centre d'une cellule de Wigner-Seitz, et chaque cellule contient naturellement N^3 points construits à partir des vecteurs $\vec{k}$, définissant autant de représentations irréductibles non équivalentes de T.

La lère zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz contenant l'origine. Les vecteurs $\vec{k}$ qu'elle contient sont appelés vecteurs d'onde réduits, et chacun est défini par un triplet (m_1, m_2, m_3) (mais où l'on n'a évidemment plus $m_i \in [0, N[$).

Si $\vec{K}$ est un vecteur du réseau réciproque, et $\vec{k}$ un vecteur de la lère zone de Brillouin, alors la représentation "$\vec{k} + \vec{K}$" est identique à la représentation "$\vec{k}$".

- Classes de conjugaison de T

Soit $Z_{\vec{k}}$ la représentation "$\vec{k}$" de T, où $\vec{k}$ est un vecteur de la lère zone de Brillouin :

$$\forall \vec{t} \in T \ , \quad z_{\vec{k}}(t) = e^{-j\vec{k}.\vec{t}}$$

Soit $a = \{\alpha|\tau\}$ un opérateur du groupe d'espace G du cristal, et $Z_{\vec{k}}^{(a)}$ la représentation de T conjuguée de $Z_{\vec{k}}$ par a :

$$z_{\vec{k}}^{(a)}(t) = z_{\vec{k}}(a^{-1} t\, a)$$

avec : $a^{-1} t\, a = \{\alpha|\tau\}^{-1} \{1/t\} \{\alpha|\tau\} = \{1|\alpha^{-1} t\}$

d'où : $z_{\vec{k}}^{(a)}(t) = z_{\vec{k}}(\alpha^{-1} t) = e^{-j\vec{k}.(\alpha^{-1}\vec{t})}$

D'autre part, α étant orthogonale, elle conserve le produit scalaire : $\vec{k}.(\alpha^{-1}\vec{t}) = (\alpha\vec{k}).\vec{t}$

Le vecteur $\vec{k}$ s'écrit : $\vec{k} = m_1\vec{k}_1 + m_2\vec{k}_2 + m_3\vec{k}_3$, où les m_i sont entiers. Soit :

$$\vec{k} = \frac{1}{N}\left[m_1\vec{k}_1 + m_2\vec{k}_2 + m_3\vec{k}_3\right]$$

d'où : $\alpha\vec{k} = \frac{1}{N}\left[m_1\alpha\vec{k}_1 + m_2\alpha\vec{k}_2 + m_3\alpha\vec{k}_3\right]$

Le groupe ponctuel G_p de G laissant invariant le réseau réciproque, les $\alpha\vec{k}_i$ sont vecteurs du réseau réciproque, et peuvent s'écrire :

$$\alpha\vec{k}_i = p_{i1}\vec{k}_1 + p_{i2}\vec{k}_2 + p_{i3}\vec{k}_3$$

où les p_{ij} sont entiers.

d'où : $\alpha\vec{k} = \frac{1}{N}\sum_{i,j} m_i p_{ij}\vec{k}_j = \frac{1}{N}\sum_j\left(\sum_i m_i p_{ij}\right)\vec{k}_j$

m_i et p_{ij} étant entiers, il en est de même de $q_j = \sum_i m_i p_{ij}$

d'où : $\alpha\vec{k} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{3} q_j\vec{k}_j$, qui montre que $\alpha\vec{k}$ est bien un vecteur d'onde définissant une représentation irréductible de T.

Cependant, les entiers q_j ne sont pas forcément tels que $\alpha\vec{k}$ soit dans la première zone de Brillouin.

Il suffit de s'y ramener, par un vecteur $\vec{K}$ du réseau réciproque tel que : $\alpha\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K}$, où $\vec{k}'$ est dans la 1ère zone. Les représentations $Z_{\alpha\vec{k}}$ et $Z_{\vec{k}'}$ de T sont alors évidemment identiques.

En conclusion, les représentations irréductibles de T conjuguées de $Z_{\vec{k}}$ sont les représentations $Z_{\vec{k}'}$ telles que :

$$\underline{\alpha\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K}} \qquad (1.2.6.)$$

où $\alpha \in G_p$, et où $\vec{K}$ est un vecteur du réseau réciproque.

L'ensemble des vecteurs $\vec{k}'$ de la 1ère zone de Brillouin, satisfaisant à cette condition, est appelé *l'étoile de* $\vec{k}$.

A-7 LE "PETIT GROUPE" $G_{\vec{k}}$ ET SES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES

Soit $\vec{k}$ dans la 1ère zone de Brillouin, et $Z_{\vec{k}}$ la représentation irréductible de T correspondant à $\vec{k}$.

Le "petit groupe" de $\vec{k}$ est l'ensemble des transformations "a" d'espace de G telles que $Z^{(a)}_{\vec{k}}$ et $Z_{\vec{k}}$ soient équivalentes.

D'après ce qui précède, il faut alors $\vec{k}' = \vec{k}$, soit : il doit exister un vecteur $\vec{K}$ du réseau réciproque tel que :

$$\alpha\vec{k} = \vec{k} + \vec{K} \qquad (1.2.7)$$

et le "petit groupe" $G_{\vec{k}}$ est seulement caractérisé par la partie orthogonale α de la transformation d'espace "a".

En particulier, $T \subset G_{\vec{k}}$

On peut déterminer les représentations irréductibles de $G_{\vec{k}}$:

soit : $\varphi = \{R/t\} \in G_{\vec{k}}$

(où t est non nécessairement primitive), et soit Π une représentation irréductible de $G_{\vec{k}}$, d'ordre n .

D'une manière générale, on peut toujours écrire :

$$\{R/t\} = \{1/t'\}\ \{R/\tau\} = \{R/t' + \tau\}$$

où t' est primitive : $\{1/t'\} \in T$

et τ est non primitive, fraction d'une translation primitive

d'où : $\Pi\{R/t\} = \Pi\{1/t'\}\ \Pi\{R/\tau\}$

Il existe un vecteur $\vec{k}$ de la 1ère zone de Brillouin tel que :

$$\Pi\{1/t'\} = e^{-jkt'}\ I_n$$

où I_n est l'identité d'ordre n .

d'où : $\Pi\{R/t\} = e^{-jkt'}\ \Pi\{R/\tau\}$

et, en définissant :

$\Gamma(R) = e^{+jk\tau}\ \Pi\{R/\tau\}$, il vient : $\Pi\{R/t\} = e^{jkt}\ \Gamma(R)$ (1.2.8)

Montrons que $\Gamma(R)$ ne dépend que de R, et est indépendant de τ :

soit : τ_1 et τ_2 , et $\Gamma_1(R) = e^{jk\tau_1}\ \Pi\{R/\tau_1\}$

$\Gamma_2(R) = e^{jk\tau_2}\ \Pi\{R/\tau_2\}$

il existe une translation t" primitive, telle que : $\tau_2 = t'' + \tau_1$,

d'où : $\Gamma_2(R) = e^{jk(t''+\tau_1)}\ \Pi\{R/t'' + \tau_1\} = e^{jk(t''+\tau_1)}\ \Pi\{1/t''\}\ \Pi\{R/\tau_1\}$

avec $\Pi\{1/t''\} = e^{-jkt''}$, soit : $\Gamma_2(R) = \Gamma_1(R)$

Recherchons si les Γ forment une représentation du groupe ponctuel de $G_{\vec{k}}$:

$$\Gamma(R)\ \Gamma(R') = e^{jk\tau}\ e^{jk\tau'}\ \Pi\{R/\tau\}\ \Pi\{R'/\tau'\}$$

$$= e^{jk(\tau+\tau')}\ \Pi\{RR'/R\tau' + \tau\}$$

avec : $\tau + \tau' = (R\tau' + \tau) - R\,\tau' + \tau'$

d'où : $\Gamma(R)\,\Gamma(R') = e^{jk(R\tau'+\tau)}\ \Pi\{RR'/R\tau'+\tau\}\ e^{+jk\,(\tau' - R\tau')}$

Soit $$\underline{\Gamma(R)\,\Gamma(R') = e^{jk\,(\tau' - R\,\tau')}\ \Gamma(R\,R')}$$

Pour que Γ soit une représentation ordinaire de $G_{p\vec{k}}$, il faut $e^{jk\,(\tau' - R\tau')} = 1$

- Si le cristal est symmorphique, il n'y a pas de translation non primitive : $\tau' = 0$, et la condition est trivialement réalisée.

- Si le cristal n'est pas symmorphique :

$$k.(\tau' - R\tau') = k\,\tau' - (R^{-1}k).\tau' = \left[k - R^{-1}k\right].\tau'$$

φ appartenant au "petit groupe" $G_{\vec{k}}$, il existe un vecteur K du réseau réciproque tel que :

$$-R^{-1}k = -k + K$$

et :

$$e^{jk\,(\tau' - R\tau')} = e^{jK\tau'}$$

τ' n'étant pas primitive, il faudrait $K = 0$, $\forall \varphi \in G_{\vec{k}}$.

Cette condition est effectivement réalisée, en pratique, si $\vec{k}$ est à *l'intérieur* de la zone de Brillouin. Cependant, si $\vec{k}$ est quelconque dans la 1ère zone, la représentation Γ est projective.

En conclusion, on a déterminé la forme des représentations irréductibles de $G_{\vec{k}}$, Γ étant une représentation (ordinaire ou projective) du groupe ponctuel de $G_{\vec{k}}$. Ces dernières sont connues et tabulées.

B - ENERGIE POTENTIELLE DU CRISTAL, PARAMETRES DE COUPLAGE

B-1 DEFINITIONS

Le cristal comporte un nombre fini d'atomes. Dans un état quelconque, l'atome m est soumis à une force extérieure F (m) , et à une force intérieure f (m) , due à l'action de tous les autres atomes du cristal. Toutes ces forces sont supposées dériver d'un potentiel.

L'état naturel (*N*) est caractérisé par l'absence de forces, tant intérieures qu'extérieures, sur chacun des atomes. L'énergie potentielle du cristal y est ϕ_o .

Lors d'une transformation du cristal d'un état 1 à un état 2 quelconques, où l'atome m est déplacé de v (m) , la variation d'énergie potentielle du cristal est :

$$\phi_2 - \phi_1 = - W_{int} - W_{ext}$$

où W_{int} et W_{ext} sont les travaux des forces intérieures et extérieures , pendant la transformation.

La variation d'énergie potentielle élastique du cristal entre les états 1 et 2, est définie à partir du travail des forces intérieures :

$$\Delta \phi_{el} = - W_{int} \quad \text{et} \quad \Delta \phi = \Delta \phi_{el} - W_{ext}$$

Faisons passer le cristal de l'état naturel (*N*) à un état "initial" (*J*), sous la seule action d'un système de forces extérieures {F (m)} . L'état (*J*) est encore un état d'équilibre. La variation d'énergie potentielle du cristal est :

$$\phi_J - \phi_o = -W_{int} - W_{ext} = \sum_i \sum_m \int_{(V)}^{(J)} \left[f_i(m) + F_i(m) \right] du_i(m)$$

où u (m) est le déplacement de l'atome m .

Chaque atome étant constamment en équilibre pendant la transformation : $f_i(m) + F_i(m) = 0$, et $\phi_J = \phi_o$.

L'énergie potentielle élastique du cristal dans l'état (J) est :

$$\phi_{el} = -\int_{(V)}^{(J)} \sum_{m,i} f_i(m)\, du_i(m)$$

Imaginons ensuite une transformation s'effectuant à forces extérieures constantes (c'est le cas par exemple de la propagation d'une onde dans un milieu contraint), et amenant le cristal dans un état (ξ). A partir de sa position d'équilibre dans l'état (J), l'atome m s'est déplacé de u (m).

L'énergie potentielle du cristal dans l'état (ξ) est :

$$\phi = \phi_J - W_{int} - W_{ext} = \phi_J + \phi_{el} - W_{ext}$$

L'énergie potentielle élastique ϕ_{el} est supposée être une fonction analytique des déplacements des atomes :

$$\phi_{el} = \sum_i \sum_m \phi_i(m)\, u_i(m) + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{m,n} \phi_{ij}(m,n)\, u_i(m)\, u_j(n) + \cdots$$

où $\phi_i(m)$, $\phi_{ij}(m,n)$, etc ... sont les paramètres de couplage du réseau cristallin, dans l'état initial (J) :

$$\phi_i(m) = \frac{\partial \phi_{el}}{\partial u_i(m)} \left(J\right) \quad , \qquad \phi_{ij}(m,n) = \frac{\partial^2 \phi_{el}}{\partial u_i(m)\, \partial u_j(n)} \left(J\right) \quad , \quad \text{etc ...}$$

Ils possèdent les symétries évidentes :

$$\phi_{ij}(m,n) = \phi_{ji}(n,m)$$

(1.2.9)

$$\phi_{ijk}(m,n,p) = \phi_{jik}(n,m,p) = \phi_{ikj}(m,p,n)$$

etc .

La force intérieure s'exerçant sur l'atome m , dans un état (ξ') quelconque, est :

$$f_i(m) = -\frac{\partial \phi_{el}}{\partial u_i(m)} \quad (\xi')$$

En particulier, la force intérieure sur l'atome m dans l'état (J) est : $f_i(m) = -\phi_i(m)$

D'autre part, le système de forces extérieures $\{F(m)\}$ restant constant lors de la transformation $(J) \to (\xi)$, le travail des forces extérieures est :

$$W_{ext} = \sum_i \sum_m F_i(m)\, u_i(m) \quad ,$$

et l'énergie potentielle du cristal dans l'état (ξ) est :

$$(1.2.10) \quad \phi = \phi_J + \sum_i \sum_m \left[\phi_i(m) - F_i(m)\right] u_i(m) + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{m,n} \phi_{ij}(m,n)\, u_i(m)\, u_j(n) + \cdots$$

B-2 CONDITIONS D'EQUILIBRE

La condition d'équilibre de l'atome m dans l'état (J) est : $\frac{\partial \phi}{\partial u_i(m)}(J) = 0$, soit :

$$\phi_i(m) - F_i(m) = 0 \quad , \qquad (1.2.11)$$

qui exprime bien la nullité de la force totale sur m dans l'état (J) .

On a alors :

$$\phi = \phi_J + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{m,n} \phi_{ij}(m,n)\, u_i(m)\, u_j(n) + \cdots \qquad (1.2.12)$$

Il faut ajouter deux conditions d'équilibre macroscopique : nullité de la force extérieure totale exercée sur le cristal, et du moment de ces forces extérieures, dans l'état (J) :

$$\left| \begin{array}{l} \sum_m F_i(m) = 0 \quad \text{qui donne aussi} \quad \sum_m \phi_i(m) = 0 \\ \sum_m F_i(m)\, R_j(m) \quad \text{symétrique en i , j , où R(m) est} \\ \qquad \text{la position de l'atome m dans l'état (J) .} \end{array} \right. \qquad (1.2.13)$$

Remarquons que les relations supplémentaires obtenues en calculant le tenseur des contraintes dans l'état (J) à partir des paramètres de couplage ne sont pas des conditions d'équilibre au sens exact du mot. Ces relations ne font qu'indiquer les conditions extérieures macroscopiques auxquelles est soumis le cristal dans l'état initial, état dans lequel sont définis les coefficients de couplage. Ainsi, si l'on introduit des interactions bien particulières entre atomes (interactions centrales ou autres, potentiels à forme explicitée), le calcul des contraintes dans l'état (J) fournira des relations supplémentaires sur les paramètres définissant ces potentiels, dans la mesure même où la configuration du cristal dans l'état (J) est tributaire des conditions extérieures imposées.

B-3 RELATIONS D'INVARIANCE

Le développement de l'énergie potentielle élastique en fonction des déplacements des atomes entraîne une certaine redondance dans la définition des coefficients de couplage. En effet, seuls les déplacements *relatifs* des atomes sont en mesure de modifier l'énergie potentielle élastique ; celle-ci est donc invariante par déplacement rigide du cristal. On a $\Delta \phi_{el} = - W_{int} = 0$.

En revanche, il est clair que ce n'est pas le cas pour l'énergie potentielle ϕ : le travail des forces extérieures n'est en général pas nul lors d'une transformation rigide, et $\Delta \phi = - W_{ext}$.

A partir de l'état (ξ), où l'énergie potentielle élastique du cristal est ϕ_{el}, soit une transformation rigide caractérisée par une rotation Ω et une translation τ , amenant l'atome m en :

$$\rho(m) = \Omega\left[R(m) + u(m)\right] + \tau$$

Le déplacement total de l'atome m , à partir de sa position d'équilibre R(m) dans l'état (J), est :

$$v(m) = \rho(m) - R(m) = (\Omega - I)\, R(m) + \Omega u(m) + \tau$$

L'énergie potentielle élastique du cristal est restée inchangée pendant cette transformation supplémentaire, soit :

$$(1.2.14)\qquad \left|\begin{aligned}\Phi_{e\ell} &= \sum_i \sum_m \Phi_i(m)\,u_i(m) + \frac{1}{2!}\sum_{i,j}\sum_{m,n}\Phi_{ij}(m,n)\,u_i(m)\,u_j(n) + \cdots \\ &= \sum_i \sum_m \Phi_i(m)\,v_i(m) + \frac{1}{2!}\sum_{i,j}\sum_{m,n}\Phi_{ij}(m,n)\,v_i(m)\,v_j(n) + \cdots\end{aligned}\right.$$

avec $$v_i(m) = \sum_x \left(\Omega_{ix} - \delta_{ix}\right) R_x(m) + \sum_x \Omega_{ix}\,u_x(m) + \tau_i$$

L'identité (1.2.14) doit être vérifiée pour toute rotation R, toute translation τ, et quels que soient les déplacements u(m).

Il suffit d'examiner successivement le cas d'une translation, et d'une rotation infinitésimale.

- Dans le cas d'une translation : $v(m) = u(m) + \tau$, et l'identification terme à terme (suivant les puissances de déplacements u) des deux développements de $\Phi_{e\ell}$ donne, compte tenu de (1.2.9) et (1.2.13) :

ordre 0 :

$$0 = \frac{1}{2!}\sum_{i,j}\left[\sum_{m,n}\Phi_{ij}(m,n)\right]\tau_i\tau_j + \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k}\left[\sum_{m,n,p}\Phi_{ijk}(m,n,p)\right]\tau_i\tau_j\tau_k + \cdots$$

ordre 1 :

$$\Phi_i(m) = \Phi_i(m) + \sum_j\left[\sum_n \Phi_{ij}(m,n)\right]\tau_j + \frac{1}{2!}\sum_{j,k}\left[\sum_{n,p}\Phi_{ijk}(m,n,p)\right]\tau_j\tau_k + \cdots$$

ordre 2 :

$$\Phi_{ij}(m,n) = \Phi_{ij}(m,n) + \sum_k\left[\sum_p \Phi_{ijk}(m,n,p)\right]\tau_k + \frac{1}{2!}\sum_{k,\ell}\left[\sum_{p,q}\Phi_{ijk\ell}(m,n,p,q)\right]\tau_k\tau_\ell + \cdots$$

etc ...

Ces relations sont vérifiées pour toute translation, si :

$$(1.2.15)\qquad \boxed{\begin{aligned}&\sum_n \Phi_{ij}(m,n) = 0 \qquad \forall i,j \quad \forall m \\ &\sum_p \Phi_{ijk}(m,n,p) = 0 \qquad \forall i,j,k \quad \forall m,n\end{aligned}}$$

- Dans le cas d'une rotation infinitésimale : $\Omega_{ij} = \omega_{ij} + \delta_{ij}$, où ω_{ij} est antisymétrique, et infinitésimal.

et $v_i(m) = \sum_x \omega_{ix} R_x(m) + \sum_x (\delta_{ix} + \omega_{ix})\, u_x(m)$

Après réarrangement des indices, et compte tenu de (1.2.9) et (1.2.13) :

ordre 0 : $\quad 0 = G(\omega^2)$

ordre 1 :

$$\phi_x(m) = \phi_x(m) + \sum_{i,y}\left[\phi_i(m)\delta_{xy} + \sum_n \phi_{xi}(m,n) R_y(n)\right]\omega_{iy} + G(\omega^2)$$

ordre 2 :

$$\phi_{xy}(m,n) = \phi_{xy}(m,n) + \sum_{i,z}\Big[\phi_{xi}(m,n)\delta_{zy} + \phi_{iy}(m,n)\,\delta_{zx} + \sum_p \phi_{xyi}(m,n,p) R_z(p)\Big]\omega_{iz} + G(\omega^2)$$

etc ...

L'antisymétrie de ω_{ij} donne alors les conditions d'invariance par rotation :

(1.2.16)

$\phi_i(m)\delta_{xy} + \sum_n \phi_{xi}(m,n) R_y(n)$ symétrique en i,y $\forall x$ et $\forall m$

$\phi_{xi}(m,n)\delta_{zy} + \phi_{iy}(m,n)\delta_{zx} + \sum_p \phi_{xyi}(m,n,p) R_z(p)$ symétrique en i,z $\forall x,y$ et $\forall m,n$

etc

C - EQUATIONS DU MOUVEMENT. MATRICE DYNAMIQUE

C-1 MATRICE DYNAMIQUE

L'état initial (J) est l'état d'équilibre de référence. Ce peut être l'état naturel (N) ou un état précontraint.

Dans un état (ξ), où un atome $\binom{\mu}{\beta}$ quelconque est déplacé de $u\binom{\mu}{\beta}$ de sa position d'équilibre, et où l'énergie potentielle du cristal est ϕ , la force totale exercée sur l'atome $\binom{\lambda}{\alpha}$, de masse m_α , est :

$$F_i\binom{\lambda}{\alpha} = -\frac{\partial \phi}{\partial u_i\binom{\lambda}{\alpha}} = m_\alpha \ddot{u}_i\binom{\lambda}{\alpha}$$

Avec (1.2.10), (1.2.11), et dans l'hypothèse harmonique, on obtient :

$$m_\alpha \ddot{u}_i\binom{\lambda}{\alpha} = -\sum_{\nu,\beta}\sum_j \phi_{ij}\binom{\lambda\ \nu}{\alpha\ \beta} u_j\binom{\nu}{\beta}$$

dont la solution est :

$$u_i\binom{\lambda}{\alpha} = {}^{\circ}u_i(\alpha,\vec{k})\ e^{j[\vec{k}\cdot(R_\lambda+\rho_\alpha)-\omega t]}$$

En effectuant le changement de variables :

$${}^{\circ}x_i(\alpha,\vec{k}) = \sqrt{m_\alpha}\ {}^{\circ}u_i(\alpha,\vec{k})\ e^{j\vec{k}\cdot\rho_\alpha} \qquad (1.2.17)$$

il vient :

$$u_i\binom{\lambda}{\alpha} = \frac{{}^{\circ}x_i(\alpha,\vec{k})}{\sqrt{m_\alpha}}\ e^{j[\vec{k}\cdot R_\lambda-\omega t]}$$

L'introduction de ${}^{o}x_i(\alpha, \vec{k})$ a l'avantage de séparer dans $u_i \binom{\lambda}{\alpha}$ les "contributions" de λ et de α au mouvement de $\binom{\lambda}{\alpha}$.

L'équation du mouvement devient :

$$\omega^2 {}^{o}x_i(\alpha,\vec{k}) = \sum_{\mu,\beta} \sum_{j} \frac{\phi_{ij}\binom{\lambda\ \mu}{\alpha\ \beta}}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}}\ e^{j\vec{k}.(R_\mu - R_\lambda)}\ {}^{o}x_j(\beta,\vec{k})$$

$\phi_{ij}\binom{\lambda\ \mu}{\alpha\ \beta}$ ne dépendant que de $\nu = \mu - \lambda$, on définit la matrice dynamique :

$$\boxed{\mathcal{D}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \sum_{\nu} \phi_{ij}\binom{0\ \ \nu}{\alpha\ \ \beta} e^{j\vec{k}.R_\nu}} \qquad (1.2.18)$$

et l'équation du mouvement s'écrit :

$$\sum_{\beta} \sum_{j} \left[\mathcal{D}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \right] {}^{o}x_j(\beta,\vec{k}) = 0 \qquad (1.2.19)$$

La matrice dynamique possède les symétries évidentes :

$$\mathcal{D}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \overline{\mathcal{D}}_{ij}^{\alpha\beta}(-\vec{k}) = \overline{\mathcal{D}}_{ji}^{\beta\alpha}(\vec{k}) \qquad (1.2.20)$$

en relation avec les symétries (1.2.9) des coefficients de couplage.

D'autres relations peuvent être déduites à partir de la symétrie du cristal.

Soit $\Psi = \{R/t\}$ une transformation du groupe d'espace G du cristal, et une onde plane de vecteur $\vec{k}$. $\binom{\lambda}{\alpha}$ et $\binom{\mu}{\beta}$ sont deux atomes du cristal, se transformant respectivement en : $\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$ et $\binom{\lambda_1}{\beta_1}$ par Ψ .

Par application de Ψ , le cristal à l'équilibre vient coïncider avec lui-même. Il existe donc certainement une relation entre les matrices dynamiques $D_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ et $D_{ij}^{\alpha_1\beta_1}(R\vec{k})$. Pour cela, il faut d'abord trouver une relation entre : $\phi_{ij}\binom{\lambda\ \mu}{\alpha\ \beta}$ et $\phi_{ij}\binom{\lambda_1\ \mu_1}{\alpha_1\ \beta_1}$.

Soit le cristal dans un état déformé noté (E), tel que l'atome $\binom{\lambda}{\alpha}$ soit déplacé de $\vec{u}\binom{\lambda}{\alpha}$. L'énergie potentielle de déformation est V(E). Transformons le cristal déformé par application de Ψ : on obtient un nouvel état du cristal, noté (ΨE) - (Il n'y a aucune raison pour que les états (E) et (ΨE) coïncident). Dans ce nouvel état (ΨE), le déplacement de l'atome $\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$ est :

$$\underline{\vec{u}\binom{\lambda_1}{\alpha_1} = R\,\vec{u}\binom{\lambda}{\alpha}} \qquad (1.2.21)$$

L'état (ΨE) se déduisant de l'état (E) par une transformation homogène, les énergies V(E) et $V(\Psi E)$ sont identiques :

$$\underline{V(E) = V(\Psi E) = V}$$

La correspondance entre $\vec{u}\binom{\lambda_1}{\alpha_1}$ dans l'état (ΨE) et $\vec{u}\binom{\lambda}{\alpha}$ dans l'état (E) est définie par (1.2.21), soit :

$$\frac{\partial u_m\binom{\lambda_1}{\alpha_1}}{\partial u_i\binom{\lambda}{\alpha}} = R_{mi}$$

on a :

$$\Phi_{ij}\binom{\lambda\ \nu}{\alpha\ \beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i\binom{\lambda}{\alpha}\partial u_j\binom{\nu}{\beta}} = \sum_{m,n} \frac{\partial^2 V}{\partial u_m\binom{\lambda_1}{\alpha_1}\partial u_n\binom{\nu_1}{\beta_1}} \times \frac{\partial u_m\binom{\lambda_1}{\alpha_1}}{\partial u_i\binom{\lambda}{\alpha}} \times \frac{\partial u_n\binom{\nu_1}{\beta_1}}{\partial u_j\binom{\nu}{\beta}}$$

soit :
$$\Phi_{ij}\binom{\lambda\ \nu}{\alpha\ \beta} = \sum_{m,n} \Phi_{mn}\binom{\lambda_1\ \nu_1}{\alpha_1\ \beta_1} R_{mi} R_{nj}$$

qui s'écrit aussi :

$$\boxed{\sum_{\ell} R_{i\ell}\,\Phi_{\ell j}\binom{\lambda\ \nu}{\alpha\ \beta} = \sum_{\ell} \Phi_{i\ell}\binom{\lambda_1\ \nu_1}{\alpha_1\ \beta_1} R_{\ell j}} \qquad (1.2.22)$$

La matrice dynamique s'écrit :

$$D_{\ell\, j}^{\alpha\ \beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \sum_{\nu = \mu - \lambda} \phi_{\ell j}\begin{pmatrix} \lambda & \mu \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} e^{j\vec{k}.(R_\mu - R_\lambda)}$$

Soit $\varphi = \{R/t\}$ un opérateur de G. En multipliant par $R_{i\ell}$ et en sommant sur ℓ, il vient :

$$\sum_\ell R_{i\ell} D_{\ell j}^{\alpha\ \beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \sum_{\nu = \mu - \lambda} \left[\sum_\ell R_{i\ell}\, \phi_{\ell j}\begin{pmatrix} \lambda & \mu \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \right] e^{j\vec{k}.(R_\mu - R_\lambda)} \qquad (1.2.23)$$

R étant une transformation orthogonale, elle laisse invariant le produit scalaire : $k.(R_\mu - R_\lambda) = (Rk).\left[R(R_\mu - R_\lambda)\right]$

D'autre part :
$$\left| \begin{array}{l} R_{\lambda_1} = R R_\lambda + R_{g_\varphi(\alpha)} \\ R_{\mu_1} = R R_\mu + R_{g_\varphi(\beta)} \end{array} \right.$$

d'où : $R(R_\mu - R_\lambda) = R_{\mu_1} - R_{\lambda_1} - \left[R_{g_\varphi(\beta)} - R_{g_\varphi(\alpha)}\right]$

et finalement : $k.(R_\mu - R_\lambda) = (Rk).(R_{\mu_1} - R_{\lambda_1}) - (Rk).(R_{g_\varphi(\beta)} - R_{g_\varphi(\alpha)})$

L'expression (1.2.23) va donc se transformer :

- en utilisant (1.2.22)
- en sommant sur $\nu_1 = \mu_1 - \lambda_1$ au lieu de $\nu = \mu - \lambda$
- en remarquant : $m_\alpha = m_{f_\varphi(\alpha)}$ et $m_\beta = m_{f_\varphi(\beta)}$

(le cristal venant en coïncidence avec lui-même par application de φ, les atomes α et $f_\varphi(\alpha)$ sont de même nature)

d'où :

$$\sum_\ell R_{i\ell}\, D_{\ell\, j}^{\alpha\ \beta}(\vec{k}) =$$

$$\sum_\ell \left[\frac{1}{\sqrt{m_{f_\varphi(\alpha)}\, m_{f_\varphi(\beta)}}} \sum_{\nu_1} \phi_{i\ell}\begin{pmatrix} 0 & \nu_1 \\ f_\varphi(\alpha) & f_\varphi(\beta) \end{pmatrix} e^{j(R\vec{k}).R_{\nu_1}} \right] R_{\ell j}\ e^{-j(R\vec{k}).\left[R_{g_\varphi(\beta)} - R_{g_\varphi(\alpha)}\right]}$$

soit :

$$\sum_{\ell} R_{i\ell}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\alpha)}}\, \mathcal{D}^{\alpha\,\beta}_{\ell j}(\vec{k}) = \sum_{\ell} \mathcal{D}^{f_\varphi(\alpha)\, f_\varphi(\beta)}_{i\quad\ell}(R\vec{k})\, R_{\ell j}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\beta)}}$$

Cette relation étant vraie pour tout α , et f_φ étant bijective, elle est vraie aussi pour $f_\varphi^{-1}(\alpha)$. En remarquant que, f_φ étant bijective :

$$\delta_{\alpha,\, f_\varphi(\gamma)} = \delta_{f_\varphi^{-1}(\alpha),\,\gamma}$$

on peut encore écrire :

$$\sum_{\ell,\gamma} R_{i\ell}\, \delta_{\alpha,\, f_\varphi(\gamma)}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\gamma)}}\, \mathcal{D}^{\gamma\,\beta}_{\ell j}(\vec{k}) = \sum_{\ell,\gamma} \mathcal{D}^{\alpha\,\gamma}_{i\,\ell}(R\vec{k})\, R_{\ell j}\, \delta_{\gamma,\, f_\varphi(\beta)}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\beta)}}$$

En introduisant la matrice :

$$\boxed{S^{\alpha\,\beta}_{i\,j}(\varphi,\vec{k}) = R_{ij}\, \delta_{\alpha,\, f_\varphi(\beta)}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\beta)}}} \qquad (1.2.24)$$

il vient : $\sum_{\ell,\gamma} S^{\alpha\,\gamma}_{i\,\ell}(\varphi,\vec{k})\, \mathcal{D}^{\gamma\,\beta}_{\ell j}(\vec{k}) = \sum_{\ell,\gamma} \mathcal{D}^{\alpha\,\gamma}_{i\,\ell}(R\vec{k})\, S^{\gamma\,\beta}_{\ell j}(\varphi,\vec{k})$

c'est-à-dire l'identité matricielle :

$$\boxed{S(\varphi,\vec{k})\, \mathcal{D}(\vec{k}) = \mathcal{D}(R\vec{k})\, S(\varphi,\vec{k})} \qquad (1.2.25)$$

Examinons le cas où $\varphi \in G_{\vec{k}}$. $G_{\vec{k}}$ est le "petit groupe" de $\vec{k}$: ensemble des transformations de G telles que :

$Rk = k + K$, où K est un vecteur du réseau réciproque.

On a alors :

$$\mathcal{D}^{\alpha\,\beta}_{i\,j}(R\vec{k}) = \mathcal{D}^{\alpha\,\beta}_{i\,j}(k+K) = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \sum_{\nu} \phi_{ij}\begin{pmatrix} 0 & \nu \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} e^{j(k+K).R_\nu}$$

R_ν et K étant respectivement des vecteurs des réseaux direct et réciproque : $e^{jK.R_\nu} = 1$

D'où : $\varphi \in G_{\vec{k}} \Rightarrow \mathcal{D}(R\vec{k}) = \mathcal{D}(\vec{k})$, et la relation (1.2.25) donne : $S(\varphi,\vec{k})\,\mathcal{D}(\vec{k}) = \mathcal{D}(\vec{k})\,S(\varphi,\vec{k})$

Finalement, on a le résultat important :

$$\boxed{\varphi \in G_{\vec{k}} \Rightarrow S(\varphi,\vec{k}) \text{ et } \mathcal{D}(\vec{k}) \text{ commutent}}$$

Deux matrices commutant entre elles ayant même base propre, la bloc-diagonalisation de $\mathcal{D}(\vec{k})$ se ramène à celle de $S(\varphi,\vec{k})$.

C-2 BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE DYNAMIQUE

Montrons que les matrices $S(\varphi,\vec{k})$ forment une représentation de $G_{\vec{k}}$.

Il faut montrer :

$$\left.\begin{array}{l}\forall\,\varphi \in G_{\vec{k}} \\ \forall\,\varphi' \in G_{\vec{k}}\end{array}\right| \quad S(\varphi' \circ \varphi,\vec{k}) = S(\varphi',\vec{k})\,S(\varphi,\vec{k})$$

Soit $\mathcal{S}$ la matrice $S(\varphi',\vec{k})\,S(\varphi,\vec{k})$:

$$\mathcal{S}^{\alpha\,\beta}_{i\,j} = \sum_{\ell,\gamma} S^{\alpha\,\gamma}_{i\,\ell}(\varphi',\vec{k})\,S^{\gamma\,\beta}_{\ell\,j}(\varphi,\vec{k})$$

Soit, avec : $\varphi = \{R/t\}$ et $\varphi' = \{R'/t'\}$:

$$\mathcal{S}^{\alpha\,\beta}_{i\,j} = \sum_{\ell,\gamma} R'_{i\ell}\,R_{\ell j}\,\delta_{\alpha,f_{\varphi'}(\gamma)}\,\delta_{\gamma,f_{\varphi}(\beta)}\,e^{-j(R'\vec{k}).R_{g_{\varphi'}(\gamma)}}\,e^{-j(R\vec{k}).R_{g_{\varphi}(\beta)}}$$

En notant $R'' = R'R$ la partie orthogonale de $\varphi' \circ \varphi$:

$$\mathcal{S}^{\alpha\,\beta}_{i\,j} = R''_{ij} \sum_{\gamma} \delta_{\alpha,f_{\varphi'}(\gamma)}\,\delta_{\gamma,f_{\varphi}(\beta)}\,e^{-j(R'\vec{k}).R_{g_{\varphi'}(\gamma)}}\,e^{-j(R\vec{k}).R_{g_{\varphi}(\beta)}}$$

Cette expression se transforme compte tenu des remarques suivantes :

- $f_{\varphi'}$ étant bijective, $\delta_{\gamma, f_\varphi(\beta)} = \delta_{f_{\varphi'}(\gamma), f_{\varphi'} \circ f_\varphi(\beta)} = \delta_{f_{\varphi'}(\gamma), f_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}$
- φ et φ' étant éléments de $G_{\vec{k}}$: $\begin{cases} R' k = k + K' \\ R\ k = k + K \end{cases}$

où K' et K sont des vecteurs du réseau réciproque.

D'où : $e^{-j(R'\vec{k}).R_{g_{\varphi'}(\gamma)}} e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\beta)}} = e^{-j\vec{k}.\left[R_{g_{\varphi'}(\gamma)} + R_{g_\varphi(\beta)}\right]}$

et on a : $\mathcal{S}_{i\,j}^{\alpha\,\beta} = R''_{ij}\ \delta_{\alpha, f_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}\ e^{-j\vec{k}.\left[R_{g_{\varphi'} \circ f_\varphi(\beta)} + R_{g_\varphi(\beta)}\right]}$

Enfin, en utilisant les relations de composition d'opérateurs de Seitz :

$$k.\left[R_{g_{\varphi'} \circ f_\varphi(\beta)} + R_{g_\varphi(\beta)}\right] = k.\left[R_{g_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)} - R'R_{g_\varphi(\beta)} + R_{g_\varphi(\beta)}\right]$$

$$= k.R_{g_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)} - k.\left[R'R_{g_\varphi(\beta)}\right] + \left[R'k\right].\left[R'R_{g_\varphi(\beta)}\right]$$

$$= k\,R_{g_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)} + \left[R'k - k\right].R_{g_\varphi(\beta)}$$

et avec $R'k - k = K'$: $\mathcal{S}_{i\,j}^{\alpha\,\beta} = R''_{ij}\ \delta_{\alpha, f_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}\ e^{-jk.R_{g_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}}$

ou, avec $\varphi'' = \varphi' \circ \varphi \in G_{\vec{k}}$:

$$\mathcal{S}_{i\,j}^{\alpha\,\beta} = R''_{ij}\ \delta_{\alpha, f_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}\ e^{-j(R''\vec{k}).R_{g_{\varphi' \circ \varphi}(\beta)}} = S_{i\,j}^{\alpha\,\beta}\left(\varphi' \circ \varphi, \vec{k}\right)$$

Le critère de représentation est bien vérifié : *les matrices* $S(\varphi, \vec{k})$ *forment une représentation de* $G_{\vec{k}}$.

De plus, les matrices $S(\varphi, \vec{k})$ sont unitaires :

$$\sum_{\ell,\gamma} S^{\alpha\gamma}_{i\ell}\, \bar{S}^{\beta\gamma}_{j\ell} = \sum_{\ell,\gamma} R_{i\ell} R_{j\ell}\, \delta_{\alpha, f_\varphi(\gamma)}\, \delta_{\beta, f_\varphi(\gamma)}\, e^{-j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\gamma)}}\, e^{+j(R\vec{k}).R_{g_\varphi(\gamma)}}$$

$$= \sum_{\ell} R_{i\ell} R_{j\ell}\, \delta_{\alpha,\beta} = \delta_{ij}\, \delta_{\alpha,\beta}$$

La représentation est donc unitaire.

Toutes les représentations irréductibles deux à deux non équivalentes de $G_{\vec{k}}$ peuvent être déterminées. On peut donc réduire la représentation $S(\varphi, \vec{k})$ par la méthode générale développée en théorie des représentations. Pour effectuer la bloc-diagonalisation de la matrice dynamique, il reste à connaître la base propre qui bloc-diagonalise les matrices S. La matrice de passage est la matrice polarisation, dont les vecteurs sont donnés par la théorie générale de l'opérateur de projection.

Appliqué au cas qui nous intéresse, l'opérateur de projection ϕ^A_x sur le $x^{\text{ième}}$ vecteur propre du bloc A est :

$$\phi^A_x = \frac{d_A}{\mathcal{N}_k} \sum_{\varphi \in G_k} \bar{\varphi}^A_{xx}(\varphi)\, S(\varphi)$$

où
- dA est la dimension du bloc A
- $\mathcal{N}_k$ = card $G_{\vec{k}}$
- $\varphi^A_{xx}(\varphi)$ est l'élément "xx" du bloc A irréductible .

Soit e^β_j un vecteur de base "initial".

On a : $$S(\varphi)\left(e^\beta_j\right) = \sum_{i,\alpha} S^{\alpha\,\beta}_{i\,j}(\varphi)\, e^\alpha_i = \sum_{i,\alpha} R_{ij}\, \delta_{\alpha, f_\varphi(\beta)}\, e^{-j\vec{k}.R_{g_\varphi(\beta)}}\, e^\alpha_i$$

soit : $$S(\varphi)\left(e^\beta_j\right) = \sum_i R_{ij}\, e^{-j\vec{k}.R_{g_\varphi(\beta)}}\, e^{f_\varphi(\beta)}_i$$

d'où finalement :

$$\boxed{\Phi_x^A\left(e_j^\beta\right) = \frac{d_A}{\mathcal{N}_k} \sum_{\varphi \in G_{\vec{k}}} \overline{\varphi}_{xx}^A(\varphi) \sum_i R_{ij}\, e^{-j\vec{k}.R_{g_\varphi(\beta)}}\, e_i^{f_\varphi(\beta)}} \qquad (1.2.26)$$

qui doit être colinéaire au vecteur propre v_x^A .

A N N E X E

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES REPRÉSENTATIONS

I - GÉNÉRALITÉS

DEFINITIONS

Soit G un groupe fini et V un espace vectoriel complexe de dimension d . Soit GL (V) le groupe linéaire de V .

Une représentation de G est un homomorphisme de G dans GL (V) :

$\Pi : G \longrightarrow GL(V)$

$g \longrightarrow \Pi(g)$ telle que : $\forall g_1$ et g_2 de G , $\Pi(g_1 g_2) = \Pi(g_1) \circ \Pi(g_2)$

Le *degré* de la représentation est la dimension d de V .

La représentation est dite *fidèle* si l'homomorphisme Π est injectif.

Un exemple de représentation est la représentation dite triviale, où tous les éléments de G ont pour image l'identité sur V.

Si V est rapporté à une base B, les automorphismes sont déterminés par leur matrice dans B , et la représentation Π de G peut être considérée comme un homomorphisme P de G dans l'ensemble des matrices carrées complexes et régulières d'ordre d .

$P : G \longrightarrow m\ell_2(\mathbb{C})$

$g \longrightarrow P(g)$, où $P(g)$ est la matrice de $\Pi(g)$,

et avec : $\forall g_1$ et g_2 de G , $P(g_1 g_2) = P(g_1)\, P(g_2)$.

La représentation est dite *unitaire* si toutes les matrices $P(g)$ sont unitaires, c'est-à-dire : $P^{+}(g)\,P(g) = I$, avec $P^{+}(g) = {}^{t}\bar{P}(g)$

Les représentations ainsi définies sont dites *ordinaires*. Plus généralement, on peut définir des représentations dites *projectives* d'un groupe G, telles que :

$$\forall g_1 \text{ et } g_2 \text{ de } G\ ,\ \exists \omega(g_1,g_2) \in \mathbb{C}\ /\ \Pi(g_1)\circ\Pi(g_2) = \omega(g_1,g_2)\,\Pi(g_1 g_2)$$

Si $\omega(g_1, g_2) = 1$ pour tous g_1 et g_2 , la représentation est ordinaire.

On ne s'intéressera ici qu'aux représentations ordinaires.

CARACTERE D'UNE REPRESENTATION

Soit Π une représentation de G , de degré d . V est supposé ramené à une base, et la matrice de $\Pi(g)$ est $P(g) = (P_{ij}(g))$.

Le caractère χ_Π de Π est l'application de G dans $\mathbb{C}$ telle que :

$$\chi_\Pi : G \longrightarrow \mathbb{C}$$

$$g \longrightarrow \chi_\Pi(g) = \mathrm{Tr}\,P(g) = \sum_{i=1}^{d} P_{ii}(g)$$

La trace d'une matrice carrée étant indépendante de la base choisie, le caractère d'une représentation est caractéristique de la représentation.

REPRESENTATIONS EQUIVALENTES

Soit Π et ρ deux représentations d'un groupe G , agissant dans des espaces vectoriels V et W, de même dimension d.

Π et ρ sont équivalentes s'il existe un isomorphisme σ de V sur W tel que :

$$\forall g \in G \qquad \sigma \circ \Pi(g) = \rho(g) \circ \sigma$$

En terme de matrices, appelant $P(g)$ et $R(g)$ les matrices de $\Pi(g)$ et $\rho(g)$, les représentations Π et ρ sont équivalentes s'il existe une matrice régulière S telle que :

$$\forall g \in G \quad S\,P(g) = R(g)\,S \quad \text{ou} \quad : \quad P(g) = S^{-1}\,R(g)\,S$$

Si les espaces V et W sont identiques (ce que l'on peut toujours considérer, à isomorphisme près), des représentations matricielles équivalentes peuvent être comprises en termes de matrices d'un même automorphisme, exprimées dans des bases différentes (S étant alors la matrice de changement de base).

On vérifie facilement que les caractères de deux représentations équivalentes sont identiques.

SOMME DE DEUX REPRESENTATIONS

Soit V_1 et V_2 deux sous-espaces vectoriels de V, de dimensions d_1 et d_2. Π_1 et Π_2 sont deux représentations de G, agissant respectivement sur V_1 et V_2.

La représentation $\Pi_1 + \Pi_2$ de G agit sur $V_1 + V_2$, et telle que :

$$\forall g \in G\ , \left|\begin{array}{l}\forall v_1 \in V_1 \\ \forall v_2 \in V_2\end{array}\right. \quad (\Pi_1 + \Pi_2)(g)\,(v_1 + v_2) = \Pi_1(g)\,(v_1) + \Pi_2(g)\,(v_2)$$

Si la somme $V_1 \oplus V_2$ est directe, la représentation $\Pi_1 \oplus \Pi_2$ est directe. En choisissant alors une base de V telle que les d_1 premiers vecteurs engendrent V_1, et les d_2 suivants engendrent V_2, si $P_1(g)$ et $P_2(g)$ sont les matrices d'ordre d_1 et d_2 de $\Pi_1(g)$ et $\Pi_2(g)$, alors la matrice $(P_1 \oplus P_2)(g)$ de $(\Pi_1 \oplus \Pi_2)(g)$ est bloc-diagonale :

$$(P_1 \oplus P_2)(g) = \begin{pmatrix} P_1(g) & 0 \\ 0 & P_2(g) \end{pmatrix}$$

L'ordre de $\Pi_1 \oplus \Pi_2$ est la somme des ordres de Π_1 et Π_2.

A l'évidence :

$$\chi_{\Pi_1 \oplus \Pi_2}(g) = \chi_{\Pi_1}(g) + \chi_{\Pi_2}(g)$$

SOUS-REPRESENTATION

Soit Π une représentation de G, agissant dans l'espace vectoriel V, et soit W un sous-espace vectoriel de V.

W est stable par G si : $\forall g \in G$, $\forall w \in W$, $\Pi(g)(w) \in W$

La sous-représentation de Π induite par W est $\mathrm{restr}_W(\Pi)$ définie par :

$$\mathrm{restr}_W(\Pi) : G \longrightarrow GL(W)$$
$$g \longrightarrow \mathrm{restr}_W \Pi(g)$$

où $\mathrm{restr}_W \Pi(g)$ est la restriction de $\Pi(g)$ à W.

La dimension de cette représentation est la dimension de W : en choisissant une base de V telle qu'une partie de ses vecteurs engendrent W, les matrices de $\mathrm{restr}_W \Pi(g)$ se ramènent à des matrices d'ordre dim W .

La sous-représentation $\mathrm{restr}_W \Pi$ est propre si W est un sous-espace propre de V.

Si V_1 est un sous-espace propre de V stable par G, alors il existe un sous-espace propre V_2 de V tel que $V = V_1 \oplus V_2$, avec V_2 stable par G, et la représentation Π de G peut se décomposer :

$$\Pi = (\mathrm{restr}_{V_1} \Pi) \oplus (\mathrm{restr}_{V_2} \Pi)$$

II - RÉDUCTIBILITÉ D'UNE REPRÉSENTATION

Soit Π une représentation de G, agissant sur un espace V . Π est dite irréductible si elle n'admet pas de sous-représentation propre.

Si Π est réductible, alors il existe des sous-espaces propres $V_1, V_2, \ldots V_n$ de V tels que $V = V_1 \oplus V_2 \oplus \ldots \oplus V_n$, et Π peut se décomposer :

$$\Pi = (\text{restr}_{V_1} \Pi) \oplus (\text{restr}_{V_2} \Pi) \oplus \ldots \oplus (\text{restr}_{V_n} \Pi) = \sum_{i=1}^{n\oplus} \text{restr}_{V_i} \Pi$$

Corrélativement, il existe donc une base de V, dont les vecteurs engendrent successivement $V_1, V_2, \ldots V_n$, dans laquelle les matrices $P(g)$ sont bloc-diagonales.

Le problème de la bloc-diagonalisation d'un ensemble de matrices carrées $P(g)$ formant une représentation d'un groupe G se ramène donc au problème de la réduction de cette représentation, et à la recherche de la matrice de passage effectuant cette bloc-diagonalisation.

Toute représentation Π réductible peut s'écrire sous forme d'une somme directe de représentations irréductibles $\text{restr}_{V_i} (\Pi)$, où les espaces V_i n'admettent pas de sous-espace propre stable par Π.

Si Π_i est la représentation irréductible $\text{restr}_{V_i} (\Pi)$, alors :

$$\Pi = \sum_{i=1}^{n\oplus} \Pi_i \quad \text{et} \quad \chi(\Pi) = \sum_{i=1}^{n} \chi_i (\Pi)$$

D'une manière générale, la décomposition de Π en représentations irréductibles n'est pas unique. Cependant, il n'existe qu'une seule décomposition de Π en sous-représentations irréductibles deux à deux non équivalentes. On écrira :

$\Pi = \sum_i m_i \Pi_i$, où m_i est la multiplicité de Π_i dans Π.

Ceci conduit à poser le problème de l'équivalence de deux représentations irréductibles d'un groupe G.

D'abord, on définit un produit scalaire dans l'ensemble des fonctions de G dans $\mathbb{C}$:

si α et β sont deux fonctions de G dans $\mathbb{C}$, et si N est l'ordre de G ,

$$(\alpha|\beta) = \frac{1}{N} \sum_{g \in G} \bar{\alpha}(g)\, \beta(g)$$

Soit Π et ρ deux représentations irréductibles de G , agissant respectivement sur les espaces V et W, non nécessairement de même dimension. Les matrices de $\Pi(g)$ et $\rho(g)$ sont respectivement $P(g)$ et $R(g)$, et chacun de leurs coefficients P_{ij} et R_{ij} définit une application de G dans $\mathbb{C}$.

On peut montrer les *relations d'orthogonalité de Schur-Frobenius* :

- si Π et ρ ne sont pas équivalentes :

$$\forall i,j,k,\ell : \quad (\Pi_{ji}|\rho_{k\ell}) = 0 = (\chi_\Pi|\chi_\rho)$$

- si Π et ρ sont équivalentes (alors $\dim V = \dim W$) : $(\chi_\Pi|\chi_\rho) = 1$

- si Π a pour degré $d = \dim V$:

$$\forall i,j,k,\ell : \quad (\Pi_{ij}|\Pi_{k\ell}) = \frac{1}{d}\, \delta_{i\ell}\, \delta_{jk}$$

III - DÉCOMPOSITION D'UNE REPRÉSENTATION EN REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES

Soit G un groupe, dont on connaît toutes les représentations irréductibles non équivalentes, notées Π_i .

Alors, si Π est une représentation réductible de G, il existe des entiers m_i uniques tels que :

$$\Pi = \sum_i^{\oplus} m_i \, \Pi_i$$

Si χ_Π et χ_{Π_i} sont respectivement les caractères de Π et Π_i :

$$\chi_\Pi = \sum_i m_i \, \chi_{\Pi_i}$$

et d'après les relations d'orthogonalité de Schur-Frobenius :

$$m_i = (\chi_\Pi | \chi_{\Pi_i}) = \frac{1}{N} \sum_{g \in G} \bar{\chi}_\Pi(g) \, \chi_{\Pi_i}(g) \quad \text{avec } N = \text{card } G$$

Connaissant les représentation Π_i, on en déduit donc la multiplicité m_i de Π_i dans Π , et la décomposition de Π est entièrement connue.

Le dernier problème à résoudre est donc celui de la connaissance de toutes les représentations irréductibles deux à deux non équivalentes d'un groupe donné.

D'une manière générale, on peut les dénombrer.

Soit g_1 et g_2 deux éléments de G, et $\mathcal{R}$ la relation équivalence dans G telle que :

$$g_1 \, \mathcal{R} \, g_2 \Leftrightarrow \exists g \in G \;/\; g \, g_1 = g_2 \, g \quad \text{soit :} \quad g_1 = g^{-1} \, g_2 \, g$$

Les classes de $\mathcal{R}$ sont appelées classes de conjugaison de G. Si G est commutatif, chaque élément de G forme à lui seul une classe de conjugaison, et le nombre de classes de conjugaison de G est égal à l'ordre de G.

Le nombre de représentations irréductibles non équivalentes deux à deux d'un groupe G est égal au nombre de classes de conjugaison de G.

De plus, si deux éléments g_1 et g_2 appartiennent à une même classe de conjugaison de G, et si Π est une représentation (irréductible ou non) de G, alors $\chi_\Pi(g_1) = \chi_\Pi(g_2)$.

Le caractère d'une classe est alors défini comme le caractère de l'un quelconque de ses éléments : $\chi_\Pi(\mathring{g}_1) = \chi_\Pi(g_1)$.

Si un groupe G possède Ω classes de conjugaison K_i, il existe donc Ω représentations irréductibles non équivalentes deux à deux de G, et si Π_i est l'une de ces représentations, l'ensemble des caractères $\chi_{\Pi_i}(g)$ pour $g \in G$ est déterminé par les Ω caractères des Ω classes de conjugaison.

On peut alors former un tableau carré de dimension Ω, appelé tableau des caractères de G, donnant les caractères des classes pour chaque représentation irréductible :

	K_1	K_2	.....	K_Ω
χ_{Π_1}	$\chi_{\Pi_1}(K_1)$	$\chi_{\Pi_1}(K_2)$	.....	$\chi_{\Pi_1}(K_\Omega)$
χ_{Π_2}	$\chi_{\Pi_2}(K_1)$	$\chi_{\Pi}(K_2)$	.....	$\chi_{\Pi_2}(K_\Omega)$
⋮	⋮	⋮		⋮
χ_{Π_Ω}	$\chi_{\Pi_\Omega}(K_1)$	$\chi_{\Pi_\Omega}(K_2)$	.....	$\chi_{\Pi_\Omega}(K_\Omega)$

Appelant p_j le nombre d'éléments dans la classe K_j, la relation donnant la multiplicité de Π_i dans Π peut alors s'écrire :

$$m_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{\Omega} p_j \, \bar{\chi}_\Pi(K_j) \, \chi_{\Pi_i}(K_j) \quad \text{avec} \quad N = \text{card } G$$

Pour connaître la décomposition d'une représentation Π de G en représentations irréductibles, il faut donc :

- déterminer les classes de conjugaison K_j de G, et le cardinal p_j de chacune
- former les j caractères $\chi_\Pi(K_j)$
- connaître le tableau des caractères de G, c'est-à-dire les $\chi_{\Pi_i}(K_j)$

IV - REPRÉSENTATIONS D'UN GROUPE COMMUTATIF

1er lemme de Schur

Soit P et P' deux représentations matricielles d'un groupe G, irréductibles, de dimensions d et d'.

S'il existe une matrice S (de dimension d x d') telle que les matrices $P(g)$ et $P'(g)$ soient deux à deux reliées par la relation :

$$\forall g \in G \quad P(g)\,S = S\,P'(g)$$

alors :
- ou bien S est la matrice nulle
- ou bien $d = d'$, S est régulière, et les représentations P et P' sont équivalentes (d'après la définition de l'équivalence de deux représentations).

2ème lemme de Schur

Soit P une représentation matricielle irréductible d'un groupe G. Si S est une matrice régulière commutant avec toutes les matrices $P(g)$, $g \in G$, alors S est multiple de la matrice unité.

Conséquence : Soit G un groupe commutatif, et P une représentation matricielle irréductible de G.

G étant commutatif, les matrices $P(g)$ commutent.

Soit $P(g_o)$ l'une de ces matrices :

$\forall g \in G \quad P(g_o)\,P(g) = P(g)\,P(g_o)$, et d'après le 2ème lemme de Schur , $P(g_o)$ est multiple de l'unité :

$$\exists\, \lambda_o \in \mathbb{C} \;/\; P(g_o) = \lambda_o I$$

Ceci est vrai pour toute matrice $P(g)$, donc toutes les matrices de la représentation P sont multiple de l'unité :

toutes les représentations irréductibles d'un groupe commutatif sont isomorphes à des représentations d'ordre 1.

V - REPRÉSENTATIONS D'UN SOUS-GROUPE DISTINGUÉ - REPRÉSENTATIONS CONJUGUÉES

Soit H un sous-groupe distingué de G, et Π une représentation de H.

Si a est un élément quelconque de G, on peut définir une nouvelle représentation de H, notée Π_a, telle que :

$$\forall h \in H \quad \Pi_a(h) = \Pi(a^{-1} h\, a)$$

Les représentations Π et Π_a ont même degré, et dites conjuguées. La représentation Π_a sera irréductible si et seulement si Π est irréductible.

Si Π et Π_a sont équivalentes pour tout a de G , alors Π est dite autoconjuguée, relativement à G.

Soit Π une représentation irréductible de H. Une *orbite* de Π est un ensemble de toutes les représentations irréductibles de H conjuguées de Π, et non équivalentes deux à deux . L'ordre de l'orbite est le nombre de représentations appartenant à l'orbite. Si une représentation Π irréductible de H est autoconjuguée, son orbite ne contient qu'elle-même.

Enfin, l'ensemble L des éléments a de G, tels que Π_a et Π soient équivalentes, est un sous-groupe de G, appelé *petit groupe de* Π .
A l'évidence, H C L .

VI - OPÉRATEUR DE PROJECTION - OBTENTION DE LA MATRICE DE PASSAGE

Soit Π une représentation réductible de G, opérant dans l'espace vectoriel V, de dimension d , ramené à la base "initiale" formée des vecteurs $\{e_J , J = 1 , \ldots d\}$.

Les matrices de Π sont P (g) , exprimées dans la base initiale.

La réduction de Π se ramène à la recherche de sous-espaces propres V_A de V , de dimension dA , stables par Π , tels que les sous-représentations $\text{restr}_{VA}\,\Pi$ soient irréductibles et deux à deux non équivalentes.

Si (v) est une base de V, tels que les d_1 premiers vecteurs engendrent V_1 , les d_2 suivants engendrent V_2 , et ainsi de suite, alors les matrices de Π relativement à cette base seront bloc-diagonales :

$$\Delta(g) = \begin{pmatrix} \Delta^1(g) & & 0 \\ & \Delta^2(g) & \\ & & \ddots \\ 0 & & \Delta^Z(g) \end{pmatrix}$$

Les vecteurs de la base (v) finale sont notés v_x^A , avec :

$$\left| \begin{array}{l} A = 1, \ldots Z \\ x = 1, \ldots d_A \end{array} \right.$$

Le problème posé ici est celui de la connaissance des vecteurs v_x^A , connaissant toutes les représentations irréductibles de G , c'est-à-dire tous les blocs $\Delta^A(g)$.

Définissons un endomorphisme ϕ^A_{xy} de V par :

$$\phi^A_{xy} = \frac{dA}{N} \sum_{g \in G} \bar{\Delta}^A_{xy}(g)\, \Pi(g) \quad , \text{ avec } N = \text{card } G$$

et étudions l'effet de ϕ^A_{xy} sur un vecteur v^B_t :

$$\phi^A_{xy}(v^B_t) = \frac{dA}{N} \sum_{g \in G} \bar{\Delta}^A_{xy}(g)\, \Pi(g)\, (v^B_t)$$

avec $\Pi(g)\,(v^B_t) = \sum_u \Delta^B_{ut}(g)\, v^B_u$, d'où :

$$\phi^A_{xy}(v^B_t) = \frac{dA}{N} \sum_u v^B_u \sum_{g \in G} \bar{\Delta}^A_{xy}(g)\, \Delta^B_{ut}(g)$$

D'après les relations d'orthogonalité de Schur-Frobenius :

$$\frac{dA}{N} \sum_{g \in G} \bar{\Delta}^A_{xy}(g)\, \Delta^B_{ut}(g) = \delta_{AB}\, \delta_{xu}\, \delta_{yt}$$

d'où finalement : $\underline{\phi^A_{xy}(v^B_t) = \delta_{AB}\, \delta_{yt}\, v^B_x}$

On remarque que :

si A = B et y = t , $\phi^A_{xy}(v^A_y) = v^A_x$

sinon : $\phi^A_{xy}(v^B_t) = 0$

ϕ^A_{xy} n'est cependant pas un opérateur de projection car il change v^A_y en v^A_x .

Cependant, en définissant l'opérateur ϕ^A_x par :

$$\underline{\phi^A_x = \phi^A_{xx} = \frac{dA}{N} \sum_{g \in G} \bar{\Delta}^A_{xx}(g)\, \Pi(g)}$$

il vient : $\underline{\phi^A_x(v^B_t) = \delta_{AB}\, \delta_{xt}\, v^B_t}$

qui montre que ϕ^A_x est un opérateur de projection : il transformera tout

vecteur de V en sa projection sur v_x^A, parallèlement aux autres vecteurs de base v_y^B.

On peut donc obtenir la matrice de passage :

Soit P cette matrice, formée des coefficients p_{IJ}, tels que :

$$e_J = \sum_I p_{IJ} v_I$$

En appliquant l'opérateur ϕ_x^A au vecteur e_J, il vient :

$$\phi_x^A (e_J) = \sum_I p_{IJ} \phi_x^A (v_I) = \sum_{B,y} p_{B_y J} \phi_x^A (v_y^B)$$

soit : $$\phi_x^A (e_J) = \sum_{B,y} p_{B_y J} \delta_{AB} \delta_{xy} v_x^A$$

et :

$$\boxed{\phi_x^A (e_J) = p_{A_x J} v_x^A}$$

qui donne le coefficient $p_{A_x J}$ et le vecteur v_x^A, à une constante multiplicative près (la normalisation de v_x^A fixe $p_{A_x J}$ au signe près).

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE DU CHAPITRE 2

WEIGEL : Cristallographie et structure des solides
Tome 1 : algèbre et géométrie cristalline et moléculaire
Masson (1972)

JANSSEN : Crystallographic groups
Ed. North Holland (1973)

KOSTER : Space groups and their representations
in : Solid State Physics 5
Academic Press (1959)

ALTMANN : Induced representations in crystals and molecules
Academic Press (1977)

Dynamical properties of solids. Vol 1 (Horton-Maradudin ed)
North-Holland Publishing Company (1974)

Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation :
Solid State Physics 3 (supplément)
Academic Press (1957)

BORN and HUANG : Dynamical theory of crystal lattices
International series of monograph on physics
Clarendon Press (1954)

WALLACE : Thermodynamics of crystals
John Wiley and Sons (1972)

MALLIAVIN : Les groupes finis et leurs représentations complexes
Maîtrise de mathématiques pures
Masson (1981)

2ème PARTIE

PROPRIETES ELASTIQUES ET DYNAMIQUE DU RESEAU DES COMPOSES LAMELLAIRES GaS, GaSe, InSe

CHAPITRE I

CONSTANTES ELASTIQUES

Introduction

Les structures et groupes d'espace des composés lamellaires GaS , GaSe , InSe , seront étudiés au chapitre 2. Du point de vue purement élastique, ces trois composés sont équivalents : de structure hexagonale (l'axe sénaire étant perpendiculaire au plan des couches), ils possèdent tous cinq constantes élastiques du second ordre indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44}. La symétrie hexagonale induit la propriété remarquable d'isotropie élastique autour de l'axe sénaire, se traduisant ici par l'isotropie élastique des feuillets.

Les cristaux, obtenus par méthode Bridgman, ont été fournis par A. Chévy (laboratoire de Physique des Hautes Densités), et leur taille a été effectuée (avec beaucoup de patience !) par E. Guiot.

Plusieurs échantillons ont été étudiés, dont les cotes sont consignées tableau (2.1.1). Un échantillon de GaS (n° 3) et un échantillon de GaSe (n° 2) ont été taillés à 45° de l'axe sénaire C, afin d'obtenir la constante élastique C_{13}.

Cristal	cote / n°	h	e	d	ℓ
GaS	1	4,357	7,182	-	-
	2	5,995	5,652	-	-
	3	-	-	-	6,480
GaSe	1	3,763	6,675	6,610	-
	2	-	-	-	7,059
InSe	1	2,091	-	-	-
	2	5,083	10,010	-	-
	3	9,266	8,885	-	-
	4	6,248	8,797	-	-
	5	4,517	8,830	-	-

tableau (2.1.1) : *Cotes (en mm) des échantillons étudiés. Les notations sont les suivantes :*

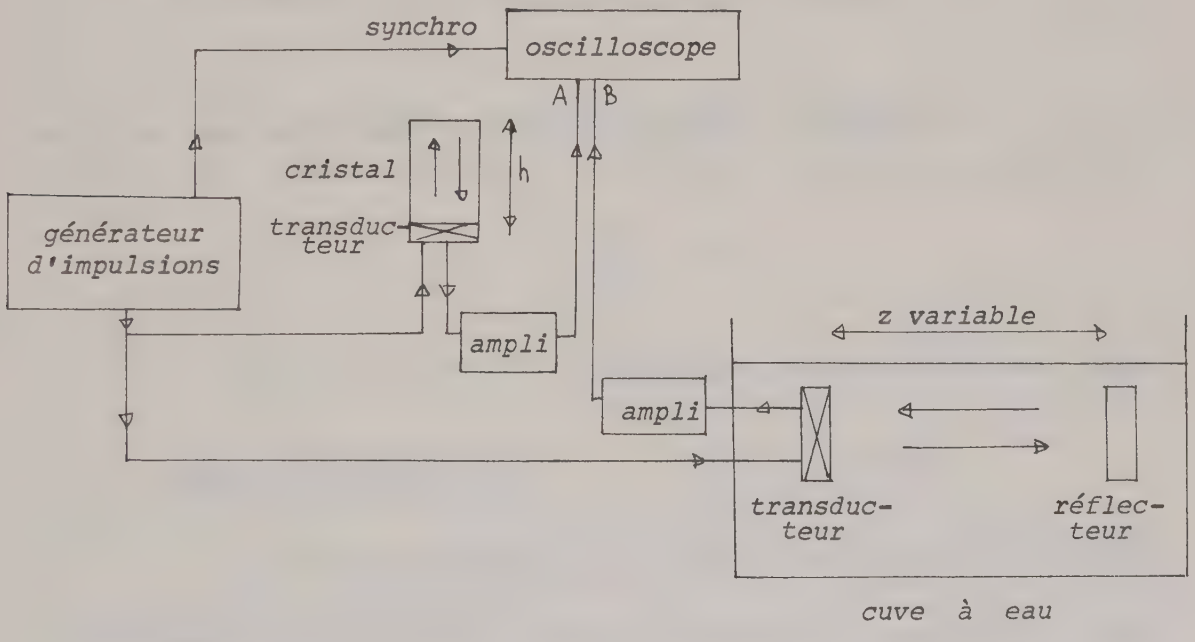
L'incertitude sur ces valeurs est de 2 µm.

A - CONSTANTES ELASTIQUES DU SECOND ORDRE, A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

A-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES

Le dispositif employé (d'origine industrielle), est d'une grande simplicité de principe, et permet d'obtenir des vitesses de propagation d'ondes ultrasonores avec une bonne précision.

Le schéma est le suivant :



Il s'agit de comparer les temps de propagation d'un train d'ondes ultrasonores dans le cristal étudié et dans l'eau pure. Plusieurs transducteurs (générant des ondes longitudinales ou transversales) sont disponibles, dont les fréquences de résonance (connues) varient de 4 à 8 MHz.

Une même impulsion électrique excite deux transducteurs, l'un en contact mécanique avec le cristal (par l'intermédiaire d'un liant fluide), l'autre placé dans une cuve à eau dont le réflecteur est situé à distance variable z de l'émetteur.

A cette impulsion, les transducteurs répondent sur leur fréquence fondamentale, transmettant à leurs milieux respectifs des trains d'ondes ultrasonores dont les systèmes d'échos sont visualisés sur un même oscilloscope.

En faisant varier z, on mène successivement, sur l'oscilloscope, le premier écho dû à la propagation de l'onde dans l'eau en coïncidence avec le n^e, le $(n+1)^e$, etc... écho dû à la propagation de l'onde dans le cristal. On obtient ainsi une suite arithmétique z_1, z_2, ... , z_k, dont la raison est connue avec une faible incertitude par :

$$\Delta z = \frac{z_k - z_1}{k - 1}$$

L'intervalle de temps Δt séparant deux échos dans le cristal est donc :

$$\Delta t = \frac{2\,\Delta z}{V_e}$$

où V_e est la vitesse de propagation de l'onde dans l'eau.

D'autre part, on a :

$$\Delta t = \frac{2h}{V} + \frac{\gamma}{2\pi f}$$

où h est la cote de l'échantillon dans la direction de propagation, V est la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans le cristal, f est la fréquence de résonance du transducteur, et γ est un déphasage résultant de la réflexion de l'onde sur le liant (voir Annexe).

On peut donc calculer V par la formule :

$$V = V_e \frac{h}{\Delta z - \frac{\gamma V_e}{4\pi f}}$$

Malheureusement, le déphasage γ est difficilement accessible, l'épaisseur du liant étant inconnue avec précision, et les conditions aux limites du transducteur mal définies. Cependant, les fréquences utilisées étant supérieures à 4 MHz, le terme $\frac{\gamma V_e}{4\pi f}$ est très certainement inférieur à 10^{-3} mm. Les valeurs de z étant, en pratique, supérieures au millimétre, l'erreur relative commise sur V en négligeant γ est de l'ordre de 10^{-3} .

D'autre part, l'emploi de tables donnant avec précision la vitesse de propagation dans l'eau en fonction de la température permet une incertitude sur V_e telle que :

$$\frac{\delta V_e}{V_e} \sim 3\ 10^{-4}$$

La grandeur z est relevée avec grande précision : $\delta z \sim 1\ \mu m$.

En conclusion, une erreur absolue maximale de 10 m/s sur la mesure de V semble réaliste et acceptable, en calculant V par la formule :

$$V = V_e \frac{h}{\Delta z}$$

A-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

La matrice des constantes élastiques du second ordre des cristaux hexagonaux s'écrit :

$$\overset{\approx}{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

avec $C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ (voir [1]).

Les expressions donnant les vitesses de propagation des modes purs sont consignées dans le tableau (2.1.2), où chaque mode est représenté par une lettre indexée, L ou T suivant que le mode est longitudinal ou transversal. L'axe sénaire est désigné par la lettre C .

La constante C_{13} est obtenue en mesurant la vitesse de l'onde longitudinale se propageant dans une direction à 45° de l'axe C (voir [1]) :

$$4\,\rho_o V^2 = C_{11} + C_{33} + 2C_{44} + \sqrt{(C_{11} - C_{33})^2 + 4(C_{13} + C_{44})^2} \qquad (2.1.1.)$$

Pour commodité, ce mode sera désigné par L_3 .

Les masses volumiques de GaS , GaSe , InSe , sont rapportées tableau (2.1.3.). Elles ont été calculées pour GaS et GaSe , et mesurée [2] pour InSe. Une incertitude de 10 kg/m3 sur ces valeurs semble acceptable.

Les résultats de mesure de vitesses sont donnés tableau (2.1.4.). Le mode T_2' n'a pu être observé sur aucun échantillon. Ceci est sans doute dû à la destruction inévitable de l'organisation des feuillets au voisinage de la surface du cristal. De même, le mode T_1 n'a pu être étudié que sur un seul échantillon de GaS .

On notera les différences de résultats entre échantillons d'un même composé, que les erreurs expérimentales ne peuvent seules expliquer. Ces différences, qui peuvent atteindre 50 m/s , sont certainement imputables aux qualités des cristaux.

Les constantes élastiques de GaS sont déduites des mesures de vitesses dans les échantillons 1 et 3 . L'échantillon 2 s'étant avéré être très fauté (voir partie B), les résultats le concernant n'ont pas été retenus.

Le calcul donne (en 10^{10} N/m2) :

direction de propagation / direction de polarisation	// C	⊥ C
// C	mode L_1 : $\rho_o V^2 = C_{33}$	mode T'_2 : $\rho_o V^2 = C_{44}$
⊥ C	mode T_1 : $\rho_o V^2 = C_{44}$	mode L_2 : $\rho_o V^2 = C_{11}$ mode T_2 : $\rho_o V^2 = C_{66}$

tableau (2.1.2) : Modes purs élastiques dans les cristaux hexagonaux (ρ_o est la densité).

tableau (2.1.3) : Masses volumiques (en kg/m3) de GaS, GaSe, InSe .

	ρ_o
GaS	3913
GaSe	5030
InSe	5510

$$\left|\begin{array}{l} C_{11} = 12{,}33 \pm 0{,}07 \\ C_{33} = 3{,}85 \pm 0{,}04 \\ C_{44} = 0{,}996 \pm 0{,}015 \\ C_{12} = 3{,}47 \pm 0{,}10 \\ C_{13} = 1{,}25 \pm 0{,}52 \end{array}\right.$$

Les mesures effectuées sur l'échantillon 1 de GaSe permettent de calculer trois constantes :

$$\left|\begin{array}{l} C_{11} = 10{,}33 \pm 0{,}06 \\ C_{33} = 3{,}41 \pm 0{,}03 \\ C_{12} = 2{,}89 \pm 0{,}10 \end{array}\right. \qquad (\text{en } 10^{10} \text{ N/m2})$$

En ce qui concerne InSe, on a retenu les résultats obtenus sur l'échantillon 3, qui semblait être de bonne qualité :

$$\left|\begin{array}{l} C_{11} = 7{,}30 \pm 0{,}05 \\ C_{33} = 3{,}60 \pm 0{,}03 \\ C_{12} = 2{,}7 \pm 0{,}09 \end{array}\right. \qquad (\text{en } 10^{10} \text{ N/m2})$$

Les tableaux (2.1.5.), (2.1.6.), (2.1.7.) présentent les résultats de mesures de ces constantes, effectuées par d'autres auteurs, en précisant la méthode employée.

Ces résultats ont été en partie discutés en [4].

Les valeurs élevées de C_{44}, mesurée par diffraction de neutrons, peuvent être expliquées par la forte quadraticité de la dispersion du mode T_2', caractéristique des structures lamellaires [10]. D'autre part, C_{13} étant calculée par la formule (2.1.1.), on comprend aisément que l'erreur sur cette constante puisse être importante.

La valeur élevée de C_{11} pour GaS, déterminée en [3] par diffraction de neutrons, est certainement une erreur de calcul de la part des auteurs : un examen de la courbe de dispersion du mode L_2, telle qu'elle est publiée en [3], montre une pente à l'origine de 11,7 10^{10} N/m2, bien plus acceptable.

Cristal	Mode / Echantillon	L_1	T_1	L_2	T_2	L_3
GaS	1	3136	1595	5612	3366	-
	2	3170	-	5623	3379	-
	3	-	-	-	-	4212
GaSe	1	2604	-	4537	2719	-
	2	-	-	-	-	3629
InSe	1	2526	-	-	-	-
	2	-	-	3629	2028	-
	3	2557	-	3639	2043	-
	4	2541	-	3631	-	-
	5	2550	-	3640	2077	-

tableau (2.1.4) : Mesures des vitesses de propagation (en m/s) dans GaS , GaSe , InSe.

Constantes élastiques / Méthode	Neutrons		Brillouin		Ultrasons
	[3]	[4]	[5]	[4]	(nos résultats)
C_{11}	15,50	11,8	15,7	12,1	12,33
C_{33}	3,64	-	3,58	3,8	3,85
C_{44}	1,33	1,27	0,81	0,98	0,996
C_{12}	-	-	3,32	3,4	3,47
C_{13}	-	-	1,50	1,1	1,27

tableau (2.1.5) : Constantes élastiques de GaS (en 10^{10} N/m2) : tableau comparatif

Méthode / Constantes élastiques	Neutrons	Brillouin		Ultrasons		
	[3]	[5]	[6]	[7]	[8]	(nos résultats)
C_{11}	9,4	10,5	10,5	10,2	10,17	10,33
C_{33}	3,18	3,57	3,51	3,07	3,872	3,41
C_{44}	1,25	1,05	1,04	0,70	0,92	-
C_{12}	-	2,75	3,25	3,24	2,73	2,89
C_{13}	-	1,22	1,26	-	1,17	-

tableau (2.1.6) : Constantes élastiques de GaSe (en 10^{10} N/m2) : tableau comparatif

Méthode / Constantes élastiques	Ultrasons	
	[9]	(nos résultats)
C_{11}	11,81	7,3
C_{33}	3,82	3,6
C_{44}	1,17	-
C_{12}	3,53	2,7
C_{13}	3,2	-

tableau (2.1.7) : Constantes élastiques de InSe (en 10^{10} N/m2) : tableau comparatif

Les constantes élastiques de InSe ont été beaucoup moins mesurées que celles de GaS et GaSe. Les seuls résultats dont nous disposons actuellement proviennent de mesures ultrasonores, effectuées par une équipe russe [9] . Le désaccord est important entre ces valeurs et nos propres déterminations. Cependant, on peut penser que les résultats publiés en [9] sont douteux, comme le montre un calcul de compressibilités à partir des constantes élastiques. En effet, et comme il a été discuté en [4] , la compressibilité linéique $B_\perp$ (direction contenue dans le plan des feuillets) de InSe, calculée à partir de ces constantes, est plus de trois fois inférieure à celles de GaS et GaSe, ce qui semble improbable.

Le tableau (2.1.8.) propose pour les trois composés un ensemble de constantes élastiques. Les valeurs de C_{44} et C_{13} de GaSe et InSe sont issues de mesures effectuées par d'autres auteurs, et dont il a été discuté précédemment. En attendant de plus amples informations sur ces constantes, elles ont été dotées d'une incertitude assez importante.

Les compressibilités peuvent être calculées à partir des constantes élastiques. Pour les cristaux à structure hexagonale, on définit deux compressibilités linéiques :

$$B_{\parallel} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2} \qquad \text{(direction parallèle à l'axe sénaire)}$$

$$B_{\perp} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2} \qquad \text{(direction contenue dans le plan des feuillets)} \qquad (2.1.2.)$$

et une compressibilité volumique : $B = B_{\parallel} + 2B_{\perp}$.

Les résultats sont consignés tableau (2.1.9.), les constantes élastiques étant celles du tableau (2.1.8.). La compressibilité volumique calculée de GaS est en accord avec sa détermination expérimentale [11] .

Cristal / Constante élastique	GaS	GaSe	InSe
C_{11}	12,33 ± 0,07	10,33 ± 0,06	7,30 ± 0,05
C_{33}	3,85 ± 0,04	3,41 ± 0,03	3,60 ± 0,03
C_{44}	0,996 ± 0,015	0,90 ± 0,1	1,17 ± 0,10
C_{12}	3,47 ± 0,10	2,89 ± 0,10	2,7 ± 0,09
C_{13}	1,25 ± 0,52	1,2 ± 0,1	3,0 ± 0,2

tableau (2.1.8) : Proposition de constantes élastiques pour GaS , GaSe , InSe (en 10^{10} N/m2)

	GaS	GaSe	InSe
$B_{//}$	0,230 ± 0,036	0,256 ± 0,018	0,222 ± 0,071
$B_{\perp}$	0,045 ± 0,013	0,052 ± 0,005	0,033 ± 0,019
B	0,320 ± 0,062	0,360 ± 0,028	0,289 ± 0,109

tableau (2.1.9) : Compressibilités de GaS , GaSe , InSe (en 10^{-10} m2/N) calculées à partir des constantes élastiques

B - VARIATION DES CONSTANTES ELASTIQUES DU SECOND ORDRE AVEC UNE PRESSION HYDROSTATIQUE

B-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1) METHODE DE MAC SKIMIN

Introduite dans les années 60 par Mac Skimin [12] , cette méthode permet de mesurer des constantes élastiques du second ordre, avec en principe une bonne précision. Elle a ensuite été utilisée avec succès pour l'étude des variations de constantes élastiques en fonction d'un paramètre extérieur (pression, température).

C'est une méthode de superposition d'échos. Un train d'ondes, de durée ΔT_o , de fréquence f , et comportant $N = f\Delta T_o$ oscillations, est émis par le transducteur toutes les T_o secondes, et se superpose aux différents échos provenant des trains d'ondes émis précédemment. Pour certaines valeurs de T_o , le signal électrique, visualisé sur l'oscilloscope, sera maximal.

D'une manière générale, T_o est donné par :

$$\frac{T_o}{p} = \delta + \frac{1}{f}\left[\frac{n}{f} + \frac{\gamma}{2\pi}\right] \qquad (2.1.3.)$$

où :

- $\delta = \frac{2h}{V}$ est le temps d'aller et retour de l'onde dans le cristal
- p est le numéro de l'écho sur lequel est émis le train d'ondes suivant
- n est un entier désignant le numéro de l'oscillation sur laquelle s'effectue la coïncidence

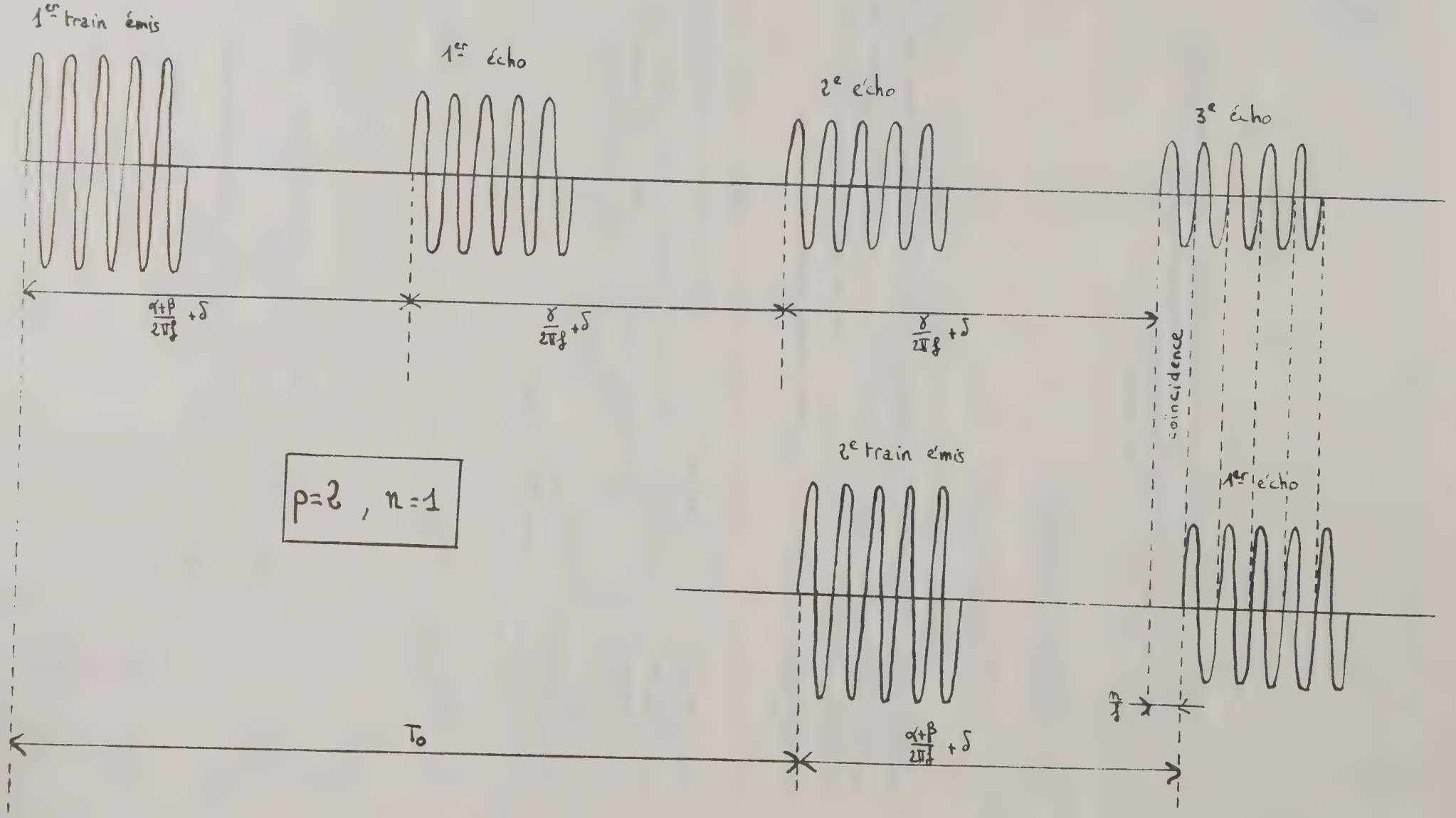


fig. (2.1.1) : *PRINCIPE DE LA METHODE DE MAC SKIMIN : EXEMPLE DE COÏNCIDENCE.*

γ est le déphasage du train d'ondes à l'interface cristal-liant.

La figure (2.1.1) présente un exemple de coïncidence, avec $p = 2, n = 1$. Les déphasages α, β, γ, sont définis en annexe.

Le schéma du montage est représenté figure (2.1.2) . Le rôle de la porte électronique est de supprimer l'impulsion initiale, dont l'intensité risque de saturer les appareils. La largeur du train d'ondes peut être modifiée à volonté (commande sur le générateur HF), et la période T_o de répétition, continûment variable, est déterminée par le générateur BF et mesurée au périodemètre avec grande précision.

Malheureusement, deux difficultés apparaissent dans l'utilisation de la méthode de Mac Skimin : l'entier n , désigant le numéro de l'oscillation du train d'ondes sur laquelle s'effectue la coïncidence, est inconnu, et le déphasage γ , dépendant entre autres des conditions aux limites du transducteur, de l'épaisseur du liant (mal définie), des impédances caractéristiques du transducteur, du liant, et du cristal, est difficilement évaluable (s'il est vrai que $\frac{\gamma}{2\Pi}$ est petit devant δ, il n'y a aucune raison pour qu'il puisse en général être négligé sans induire d'erreur notable sur les mesures de vitesses).

En effectuant des mesures à deux fréquences différentes, Mac Skimin a montré que l'on peut s'affranchir de la première difficulté.

Pour des mesures en pression, cette question est simplement résolue en ajustant T_o de manière à ce que la coïncidence s'effectue toujours pour la même valeur de n. *La fréquence f restant constante pendant l'expérience*, l'équation (2.1.2.) donne :

$$\left|\begin{array}{l} \text{à pression nulle} \quad : \quad \dfrac{T_o}{P} = \delta_o + \dfrac{1}{f}\left[\dfrac{n}{f} + \dfrac{\gamma_o}{2\Pi}\right] \\ \\ \text{à la pression P} \quad : \quad \dfrac{T(P)}{p} = \delta(P) + \dfrac{1}{f}\left[\dfrac{n}{f} + \dfrac{\gamma(P)}{2\Pi}\right] \end{array}\right. \qquad (2.1.4.)$$

Par commodité, il est d'usage d'introduire la *"vitesse naturelle"* de propagation de l'onde à la pression P par :

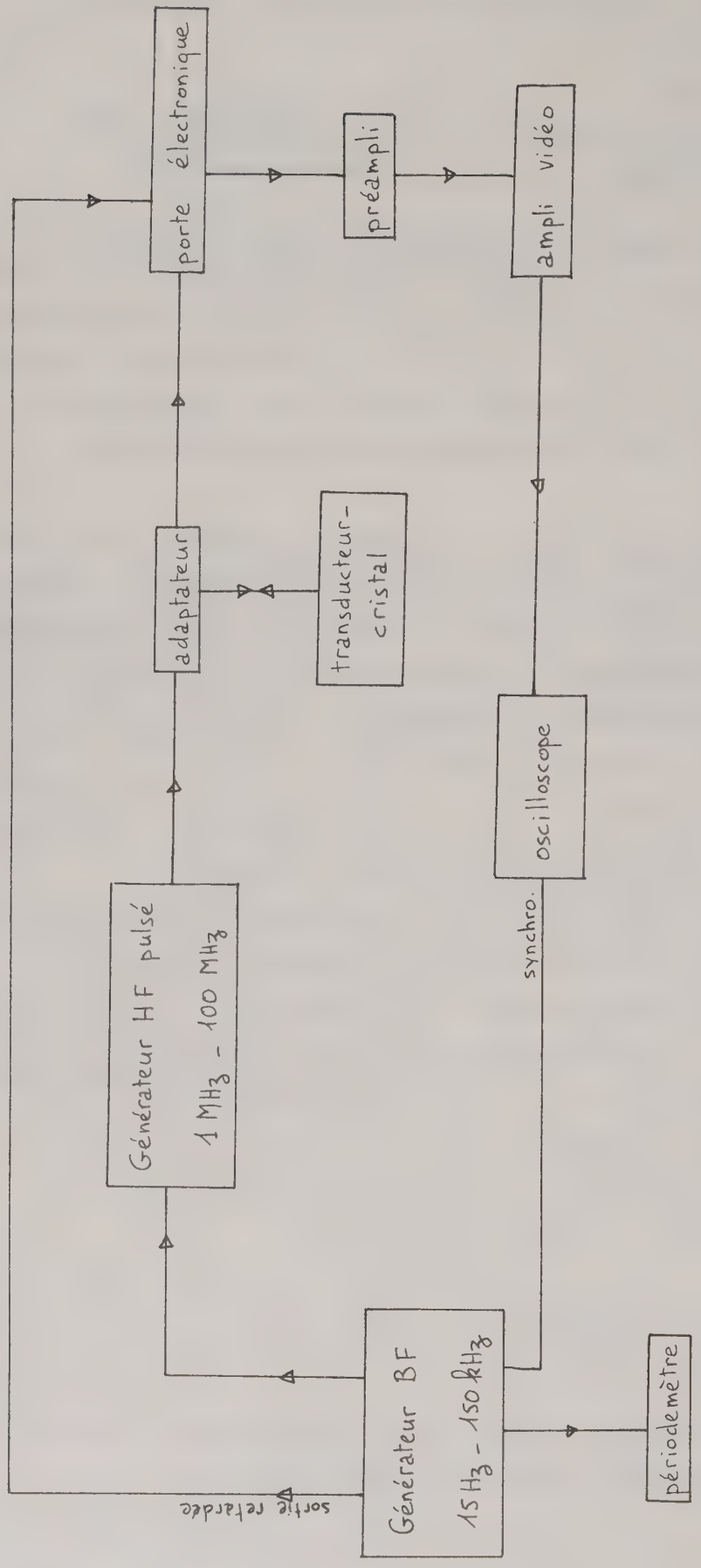


fig. (2.1.2) : METHODE DE MAC SKIMIN : SCHEMA DU MONTAGE.

$$W(P) = \frac{2 d_o}{\delta (P)}$$

où d_o est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction de propagation, à pression nulle. On s'affranchit ainsi artificiellement des variations de dimension du cristal avec la pression.

Les équations (2.1.4.) donnent alors :

$$W(P) = \frac{V_o}{1 + \frac{V_o}{2 d_o} \left[\frac{\Delta T}{P} - \frac{\Delta \gamma}{2 \pi f} \right]} \qquad (2.1.5.)$$

où V_o est la vitesse à pression nulle, et :

$$\begin{cases} \Delta T = T(P) - T_o \\ \Delta \gamma = \gamma (p) - \gamma_o \end{cases}$$

D'autre part, Mac Skimin a montré [13] que si *le transducteur est excité à sa fréquence de résonance*, le déphasage γ reste pratiquement constant avec la pression.

On peut donc écrire :

$$\boxed{W(P) = \frac{V_o}{1 + \frac{V_o \Delta T}{2 d_o p}}} \qquad (2.1.6.)$$

2) BANC DE PRESSION

C'est un système classique compresseur-multiplicateur à hélium, testé jusqu'à 10 kbar. Le schéma général du banc de pression est représenté figure (2.1.3).

Le compresseur permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 2 kbars. Le multiplicateur à huile est ensuite actionné manuellement.

Jusqu'à 4 kbar, la lecture de la pression s'effectue avec un manomètre Heise de précision (CM 81/2, classe 0,1). Au-delà de 4 kbar, la pression est mesurée à l'aide d'une jauge de manganine étalonnée (pont Coleraine).

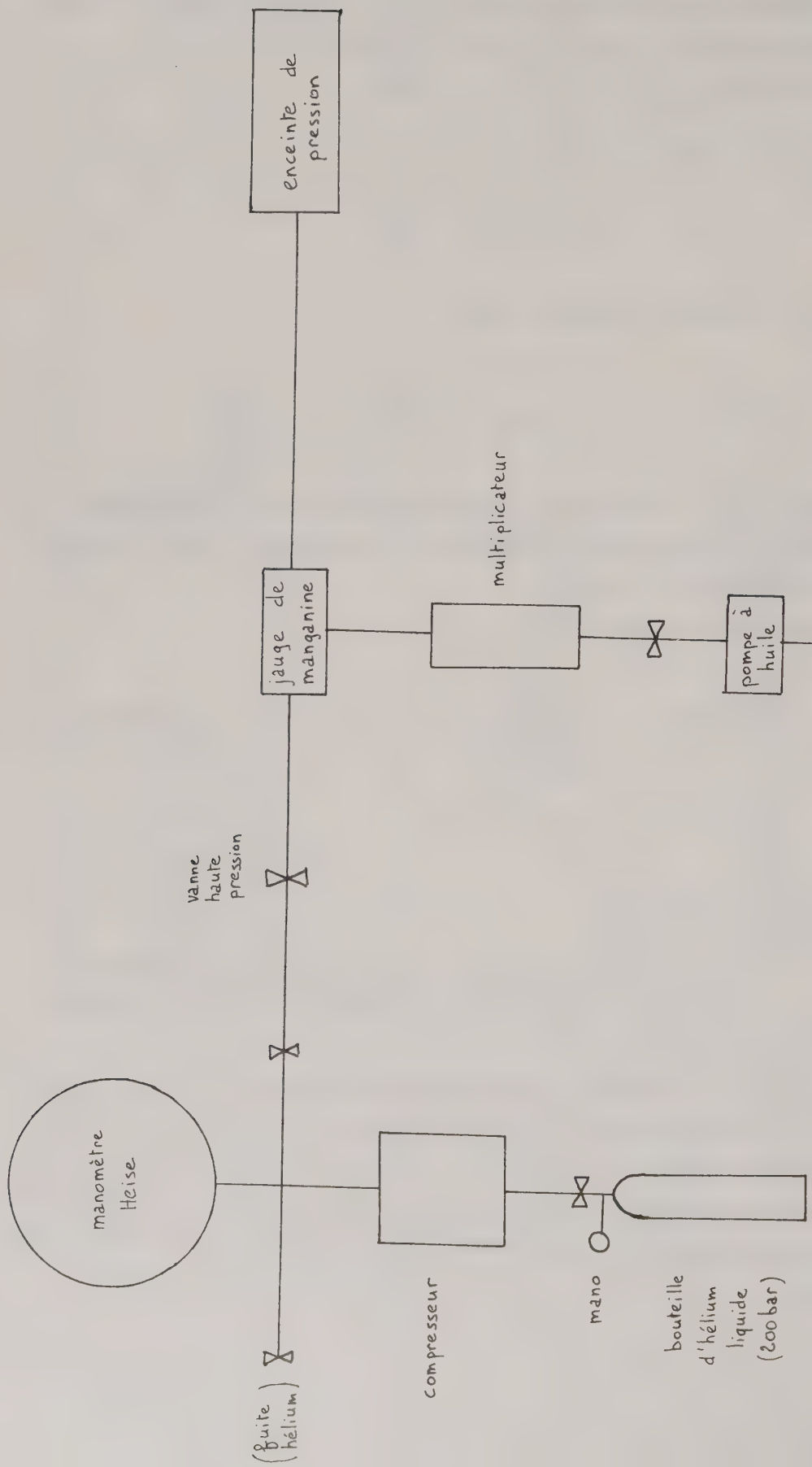


fig. (2.1.3) : BANC DE PRESSION

L'enceinte de pression, en acier Marval 18 (bombe B 18 A) est représentée figure (2.1.4). Un système de joints autoserreurs permet d'en assurer l'étanchéité.

Le support de cristal, représenté figure (2.1.5), a été conçu au laboratoire et spécialement étudié pour les cristaux fragiles. L'échantillon est maintenu entre un disque de feutrine et un ressort très doux, avec des efforts juste suffisants pour établir le contact électrique.

Les transducteurs sont des quartz coaxiaux (X ou Y), de fréquence de résonance 7 MHz.

B-2 RESULTATS

1) PROPAGATION SOUS PRESSION : FORMULES GENERALES

Les équations de propagation sous pression ont été établies en partie 1 (chapitre 1). Les formules (1.1.62), (1.1.63), (1.1.64), et (1.1.70) donnent, dans le cas des structures hexagonales, et avec les notations du tableau (2.1.2) :

mode L_1 :

$$\left(\frac{\partial C_{33}^S}{\partial P}\right)_\theta (P=0) = 1 + \left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_\theta (P=0) + \bar{C}_{33}^S \left(\bar{B}^\theta - 2\bar{B}_{//}^\theta\right)$$

mode T_1 :

$$\left(\frac{\partial C_{44}^S}{\partial P}\right)_\theta (P=0) = 1 + \left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_\theta (P=0) + \bar{C}_{44}^S \left(\bar{B}^\theta - 2\bar{B}_{//}^\theta\right)$$

(2.1.7.)

mode L_2 :

$$\left(\frac{\partial C_{11}^S}{\partial P}\right)_\theta (P=0) = 1 + \left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_\theta (P=0) + \bar{C}_{11}^S \bar{B}_{//}^\theta$$

mode T_2 :

$$\left(\frac{\partial C_{66}^S}{\partial P}\right)_\theta (P=0) = 1 + \left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_\theta (P=0) + \bar{C}_{66}^S \bar{B}_{//}^\theta$$

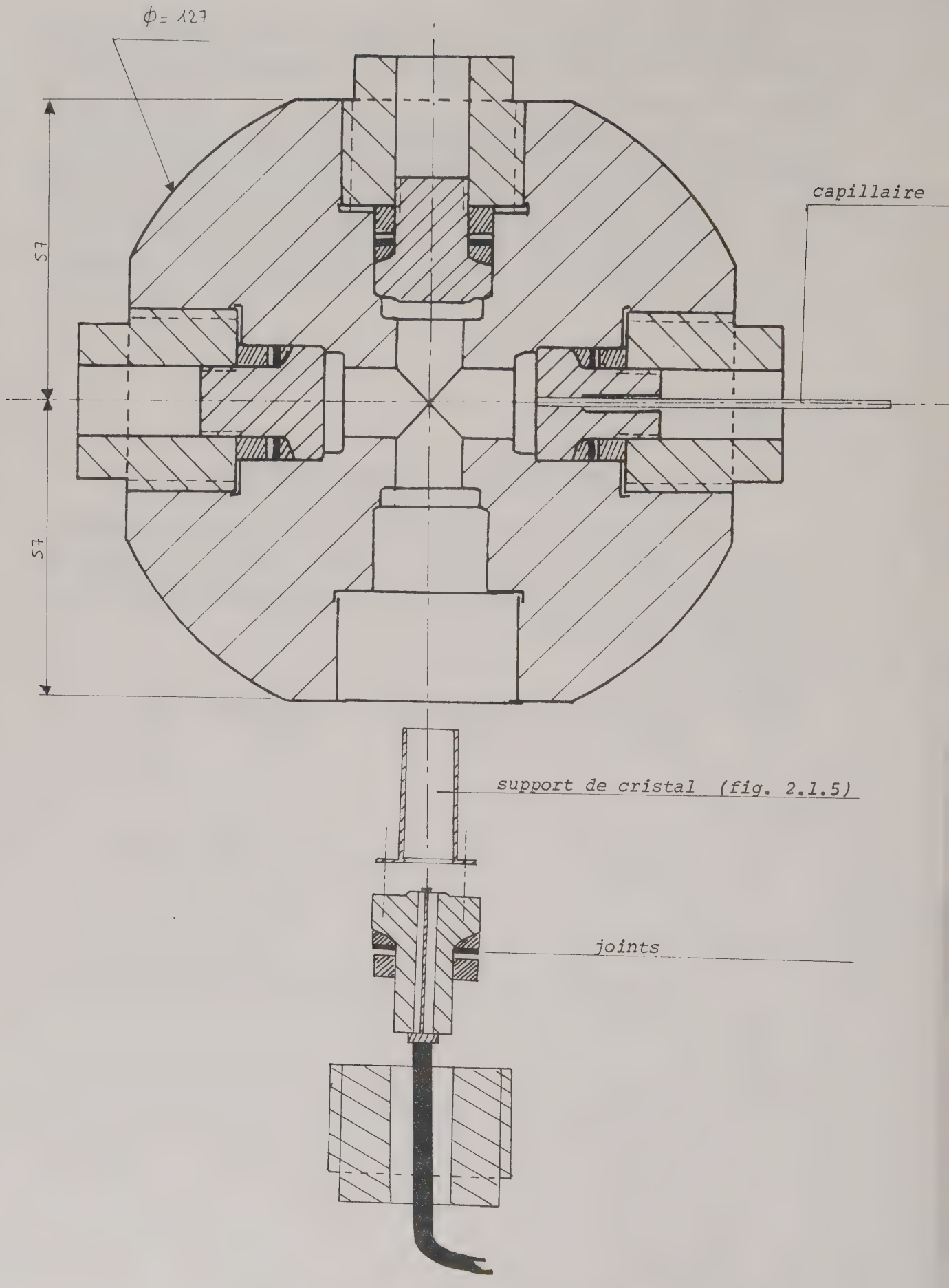


fig. (2.1.4) : ENCEINTE DE PRESSION

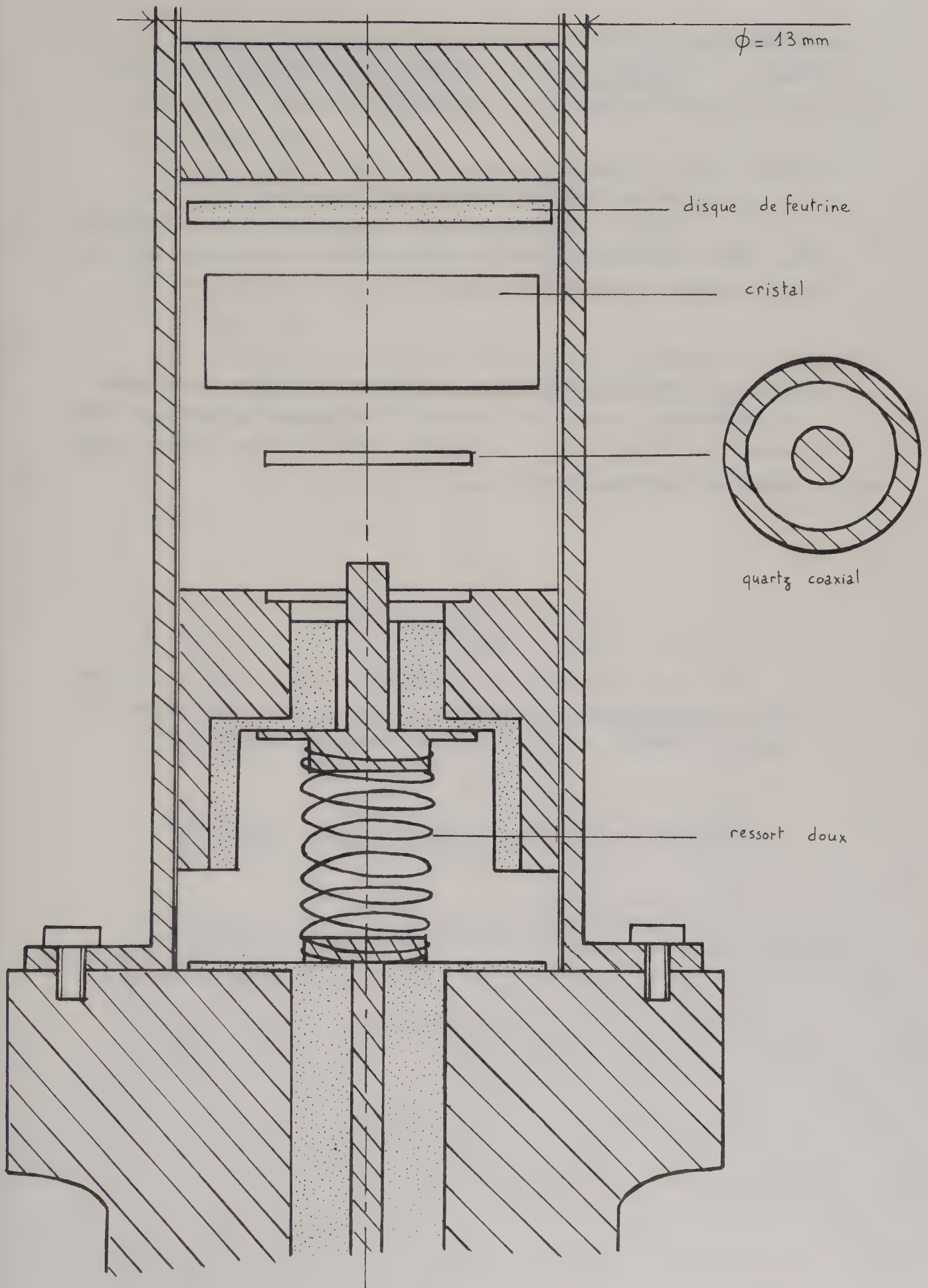


Fig. (2.1.5.) : SUPPORT DE CRISTAL

mode T_2' :

$$\left(\frac{\partial C_{44}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = 1 + \left(\frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) + \bar{C}_{44}^{S}\,\bar{B}_{//}^{\theta}$$

Les notations sont celles employées en partie 1 :

P est la pression, θ est la température, S est l'entropie par unité de masse, et les $\bar{C}$ sont les constantes élastiques du cristal à pression nulle (état naturel).

Les différences entre constantes élastiques adiabatiques et isothermes du second ordre peuvent être évaluées à partir des formules (1.1.59) et (1.1.53). Le tenseur des dilatations thermiques des cristaux hexagonaux s'écrit :

$$\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} \bar{\alpha}_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\alpha}_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha}_{//} \end{pmatrix}$$

Si θ_0 est la température d'expérience, ρ_0 et Cv sont respectivement la masse volumique et la chaleur massique à volume constant du cristal à pression nulle et à θ_0, ces formules donnent :

(2.1.8.)

$$\begin{cases} \bar{C}_{11}^{S} - \bar{C}_{11}^{\theta} = \bar{C}_{12}^{S} - \bar{C}_{12}^{\theta} = \dfrac{\theta_0}{\rho_0 C_V}\left[(\bar{C}_{11}^{\theta} + \bar{C}_{12}^{\theta})\bar{\alpha}_{\perp} + \bar{C}_{13}^{\theta}\,\bar{\alpha}_{//}\right]^2 \\ \bar{C}_{33}^{S} - \bar{C}_{33}^{\theta} = \dfrac{\theta_0}{\rho_0 C_V}\left[2\,\bar{C}_{13}^{\theta}\,\bar{\alpha}_{\perp} + \bar{C}_{33}^{\theta}\,\bar{\alpha}_{//}\right]^2 \\ \bar{C}_{13}^{S} - \bar{C}_{13}^{\theta} = \dfrac{\theta_0}{\rho_0 C_V}\left[(\bar{C}_{11}^{\theta} + \bar{C}_{12}^{\theta})\bar{\alpha}_{\perp} + \bar{C}_{13}^{\theta}\bar{\alpha}_{//}\right]\left[2\,\bar{C}_{13}^{\theta}\bar{\alpha}_{\perp} + \bar{C}_{33}^{\theta}\,\bar{\alpha}_{//}\right] \\ \bar{C}_{44}^{S} - \bar{C}_{44}^{\theta} = 0 \end{cases}$$

D'autre part, on a montré en partie 1 que la connaissance de variations des constantes élastiques du second ordre avec la pression donne accès à certaines combinaisons linéaires de constantes élastiques du troisième ordre.

Les cristaux à structure hexagonale possèdent douze constantes élastiques du troisième ordre indépendantes [14] : C_{111} , C_{112} , C_{113} , C_{116} , C_{123} , C_{133} , C_{144} , C_{145} , C_{155} , C_{222} , C_{333} , C_{344} . Pour les structures à miroir passant par l'axe de rotation, on a de plus : $C_{116} = C_{145} = 0$.

Le tableau (2.1.10) décrit la matrice des constantes du troisième ordre des cristaux à structure hexagonale (il s'agit évidemment des constantes de Brugger).

La formule (1.1.69) donne, conformément aux résultats publiés en [15] :

(2.1.9.)

$$\left\{\begin{array}{l}
\left(\frac{\partial C_{11}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = \bar{C}_{11}^{S}\left[\bar{B}^{\theta} - 4\bar{B}_{\perp}^{\theta}\right] - \left[\bar{C}_{111}^{S\theta} + \bar{C}_{112}^{S\theta}\right]\bar{B}_{\perp}^{\theta} - \bar{C}_{113}^{S\theta}\,\bar{B}_{//}^{\theta} \\
\left(\frac{\partial C_{33}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = \bar{C}_{33}^{S}\left[\bar{B}^{\theta} - 4\bar{B}_{//}^{\theta}\right] - 2\,\bar{C}_{133}^{S\theta}\,\bar{B}_{\perp}^{\theta} - \bar{C}_{333}^{S\theta}\,\bar{B}_{//}^{\theta} \\
\left(\frac{\partial C_{44}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = -\bar{C}_{44}^{S}\,\bar{B}_{//}^{\theta} - \left[\bar{C}_{144}^{S\theta} + \bar{C}_{155}^{S\theta}\right]\bar{B}_{\perp}^{\theta} - \bar{C}_{344}^{S\theta}\,\bar{B}_{//}^{\theta} \\
\left(\frac{\partial C_{12}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = \bar{C}_{12}^{S}\left[\bar{B}^{\theta} - 4\bar{B}_{\perp}^{\theta}\right] - \left[\bar{C}_{111}^{S\theta} + 2\bar{C}_{112}^{S\theta} - \bar{C}_{222}^{S\theta}\right]\bar{B}_{\perp}^{\theta} - \bar{C}_{123}^{S\theta}\,\bar{B}_{//}^{\theta} \\
\left(\frac{\partial C_{13}^{S}}{\partial P}\right)_{\theta}(P=0) = -\bar{C}_{13}^{S}\,\bar{B}_{//}^{\theta} - \left[\bar{C}_{113}^{S\theta} + \bar{C}_{123}^{S\theta}\right]\bar{B}_{\perp}^{\theta} - \bar{C}_{133}^{S\theta}\,\bar{B}_{//}^{\theta}
\end{array}\right.$$

111	C_{111}	156	0	335	0
112	C_{112}	166	$\frac{1}{4}(-2C_{111}-C_{112}+3C_{222})$	336	0
113	C_{113}	222	C_{222}	344	C_{344}
114	0	223	C_{113}	345	0
115	0	224	0	346	0
116	C_{116}	225	0	355	C_{344}
122	$C_{111}+C_{112}-C_{222}$	226	C_{116}	356	0
123	C_{123}	233	C_{133}	366	$\frac{1}{2}(C_{113}-C_{123})$
124	0	234	0	444	0
125	0	235	0	445	0
126	$-C_{116}$	236	0	446	C_{145}
133	C_{133}	244	C_{155}	455	0
134	0	245	$-C_{145}$	456	$\frac{1}{2}(-C_{144}+C_{155})$
135	0	246	0	466	0
136	0	255	C_{144}	555	0
144	C_{144}	256	0	556	$-C_{145}$
145	C_{145}	266	$\frac{1}{4}(-2C_{111}-C_{112}-C_{222})$	566	0
146	0	333	C_{333}	666	$-C_{116}$
155	C_{155}	334	0		

Tableau (2.1.10) : *Constantes élastiques du troisième ordre des cristaux à structure hexagonale.*

2) COURBES ET DISCUSSION

On a effectué les mesures suivantes :

GaS : - Echantillon 1 :

mode L_1 (C_{33})	jusqu'à 7 kbar
mode T_2 (C_{66})	jusqu'à 3,4 kbar

- Echantillon 2 :

mode L_1 (C_{33})	jusqu'à 1,9 kbar
mode L_2 (C_{11})	jusqu'à 2 kbar
mode T_2 (C_{66})	jusqu'à 1,9 kbar

GaSe : - Echantillon 1 :

mode L_1 (C_{33})	jusqu'à 2 kbar
mode L_2 (C_{11})	jusqu'à 3 kbar
mode T_2 (C_{66})	jusqu'à 3,1 kbar

InSe : - Echantillon 4 :

mode L_1 (C_{33})	jusqu'à 2 kbar
mode L_2 (C_{11})	jusqu'à 2 kbar

- Echantillon 3 :

mode T_2 (C_{66})	jusqu'à 2 kbar

Les courbes $\rho_o W^2(P)$ sont données figures (2.1.6) à (2.1.16).

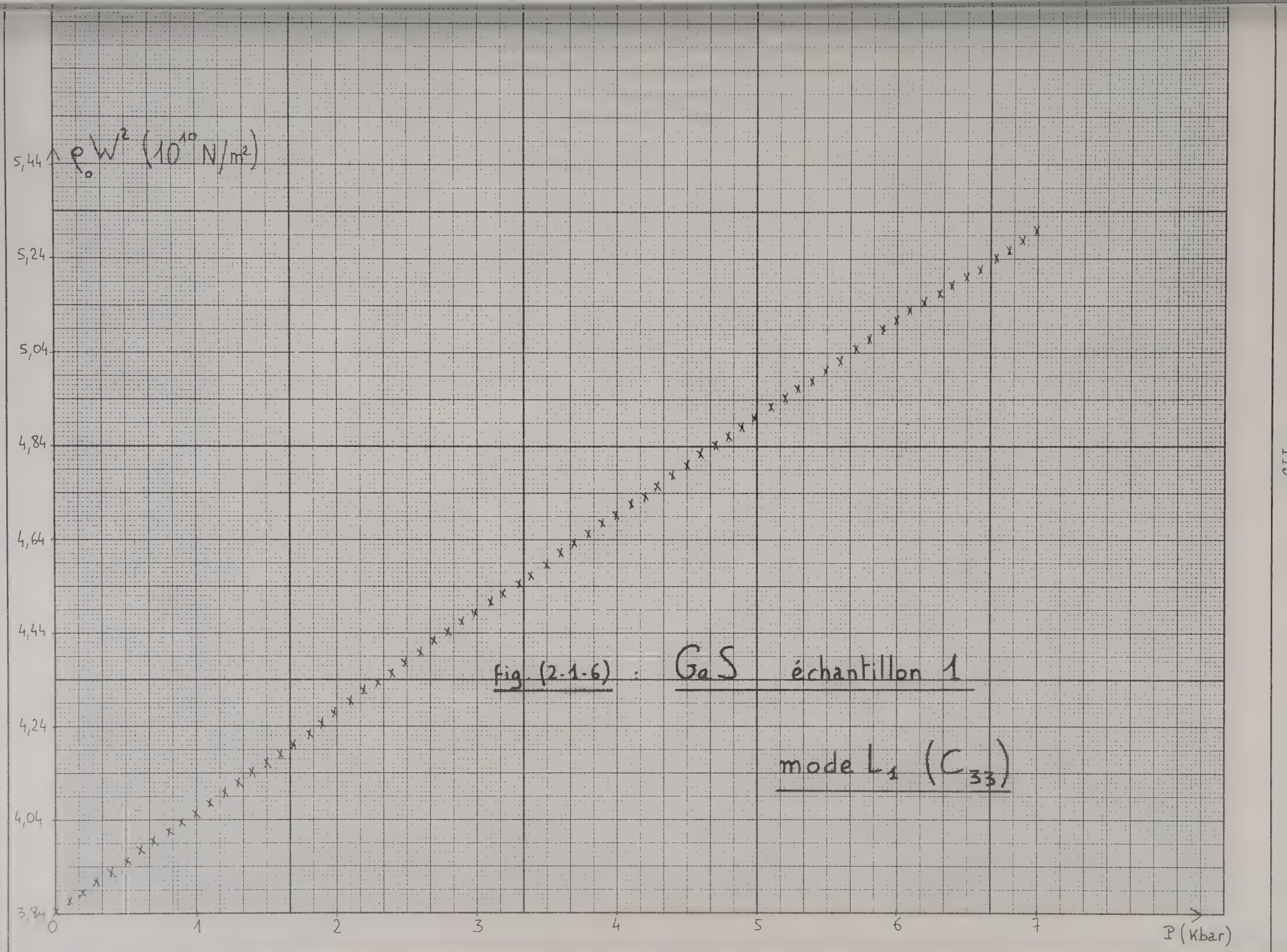


fig (2-1-6) : GaS échantillon 1

mode L_1 (C_{33})

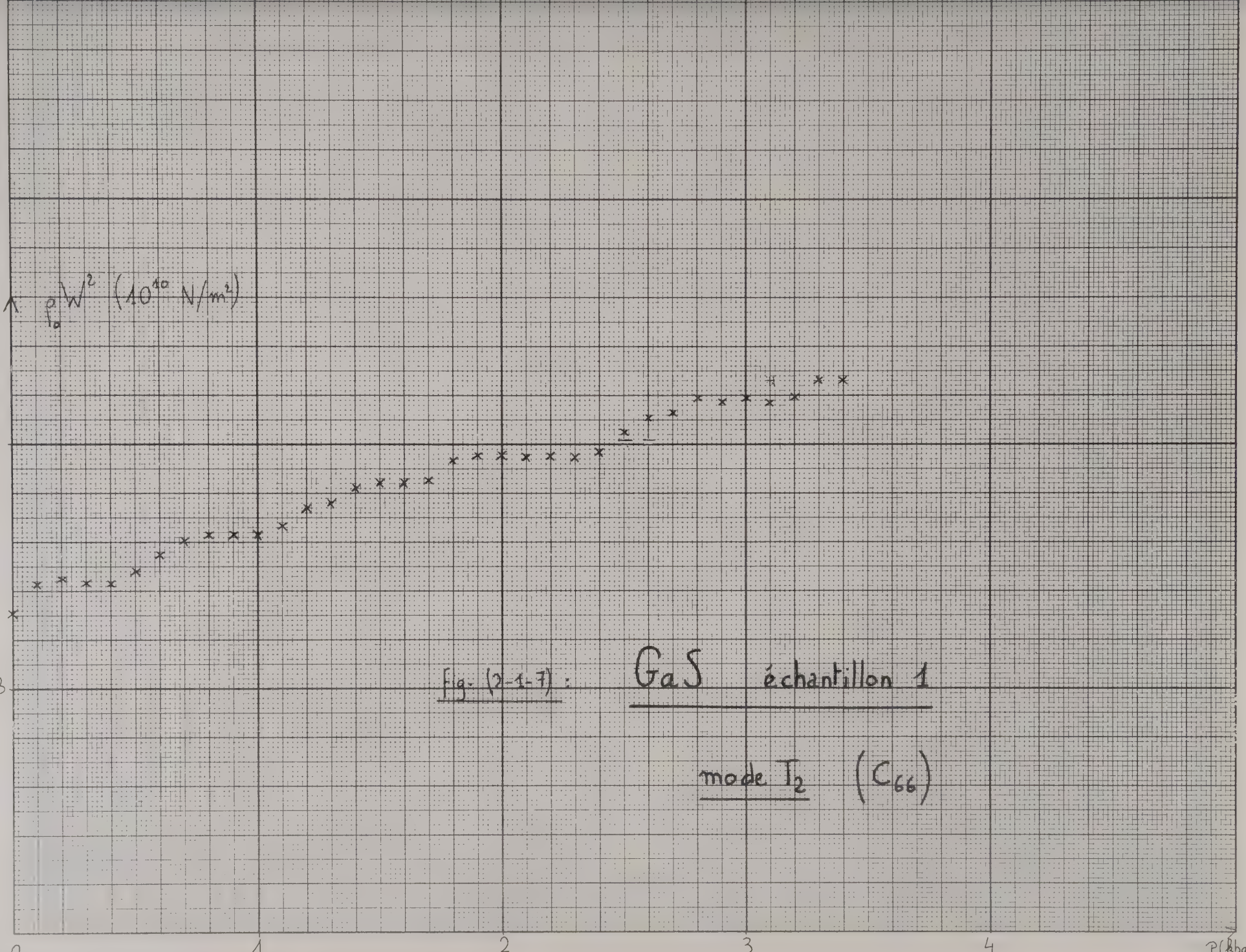


Fig. (2-1-7) : GaS échantillon 1

mode T_2 (C_{66})

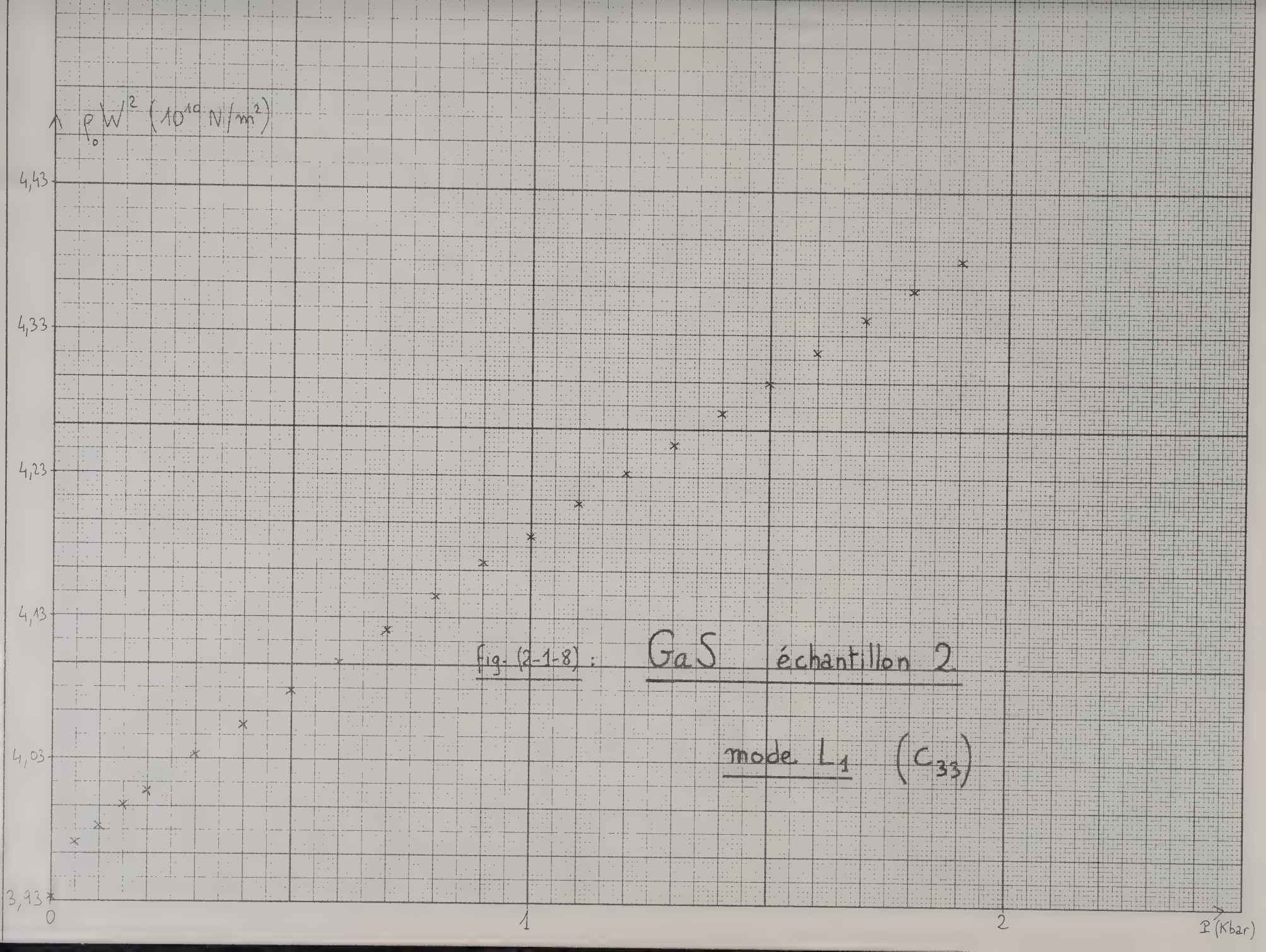


Fig. (2-1-8) : GaS échantillon 2

mode L_1 (C_{33})

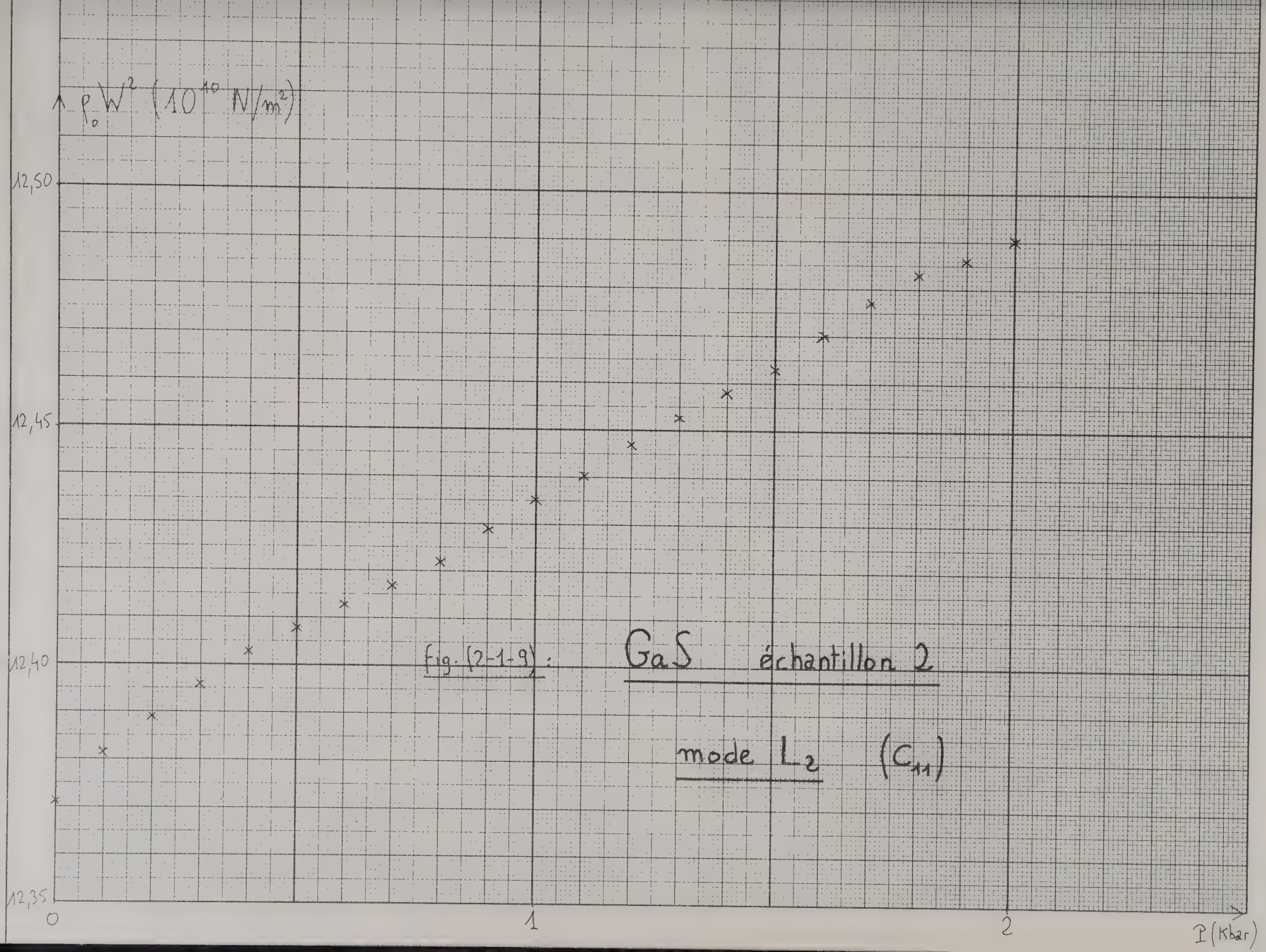


Fig. (2-1-9) : GaS échantillon 2

mode L_2 (C_{11})

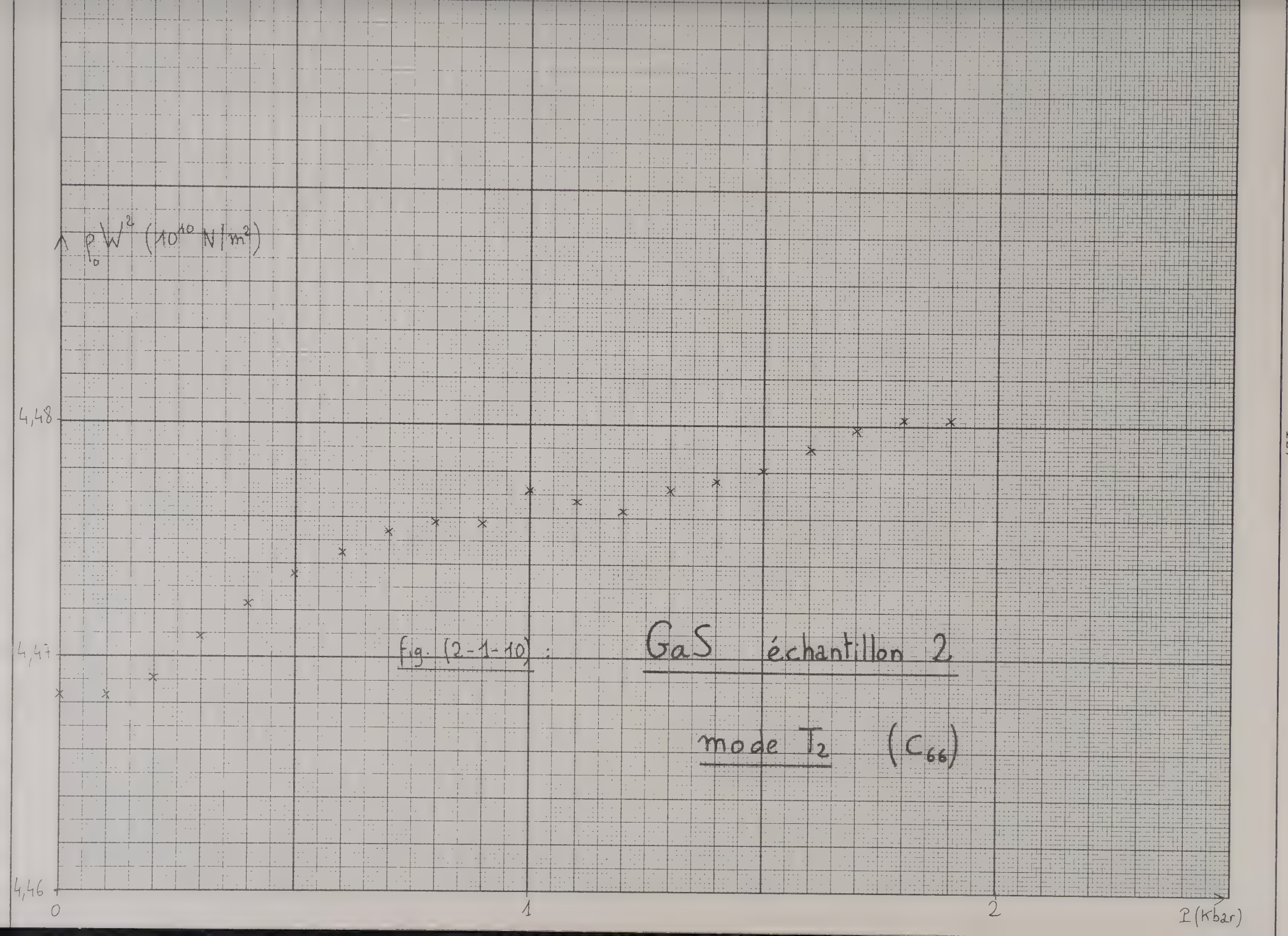


Fig. (2-1-10) : GaS échantillon 2

mode T_2 (C_{66})

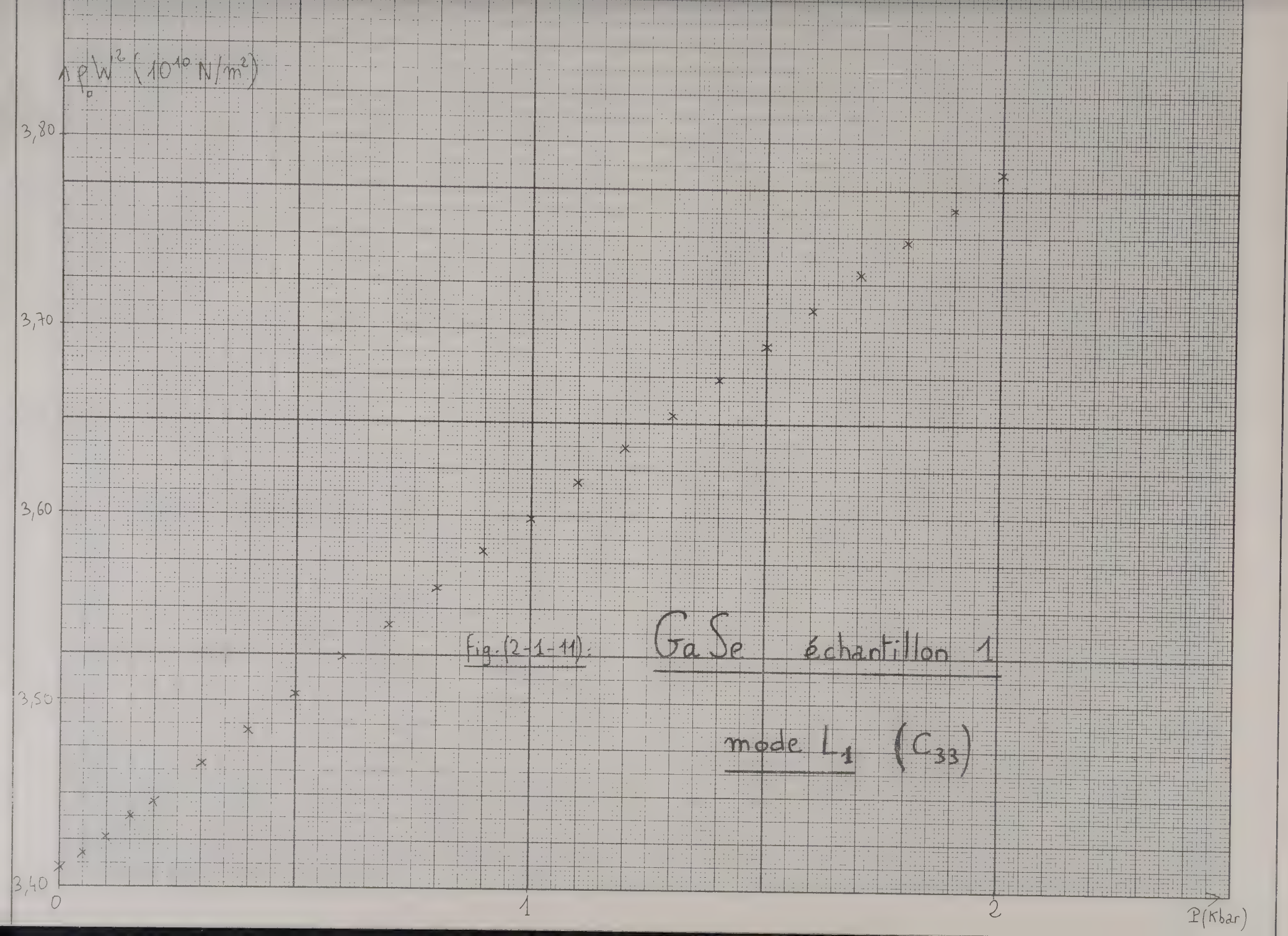


Fig. (2-1-11) : GaSe échantillon 1

mode L_1 (C_{33})

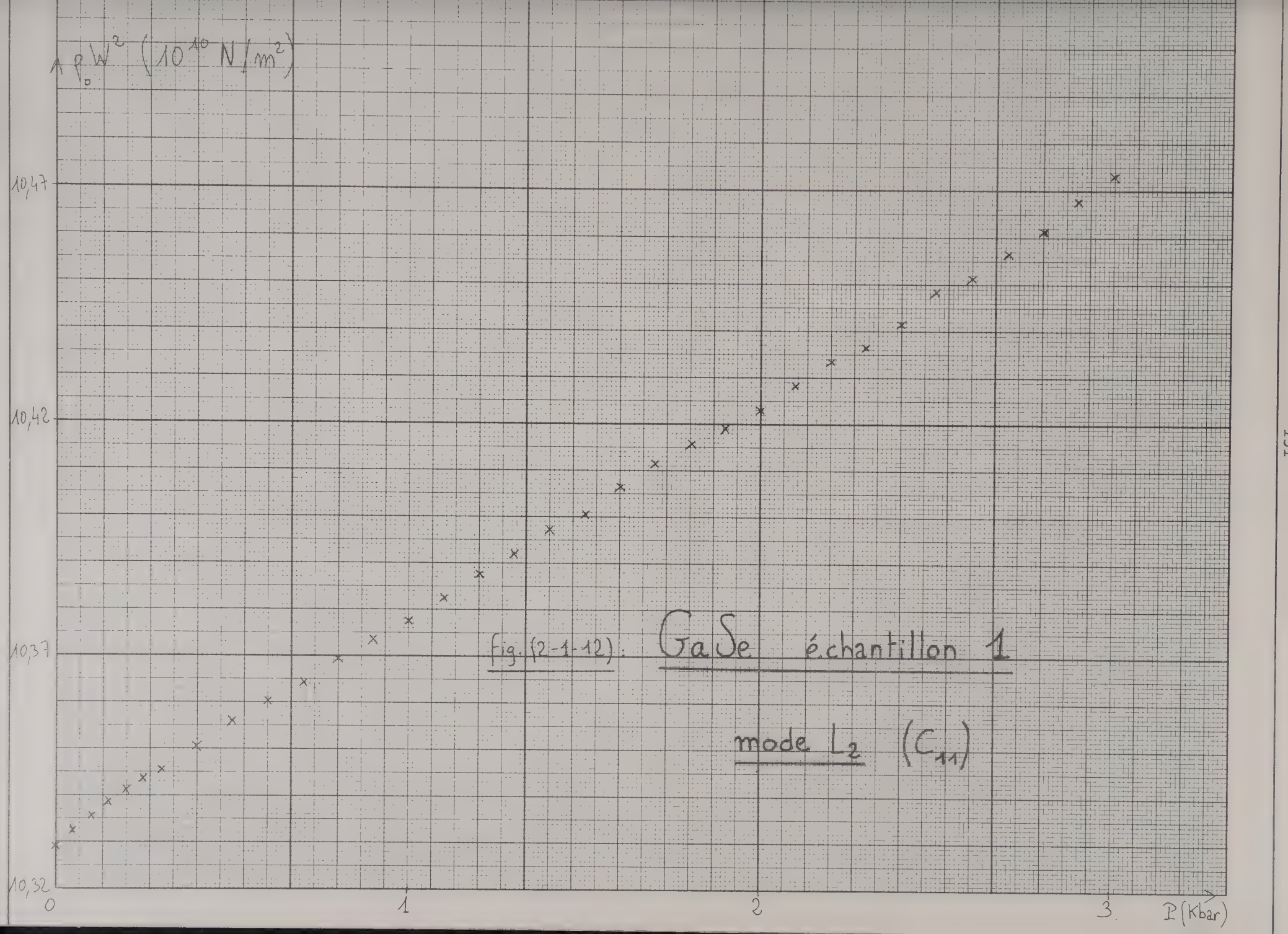


Fig. (2-1-12) : GaSe échantillon 1

mode L_2 (C_{11})

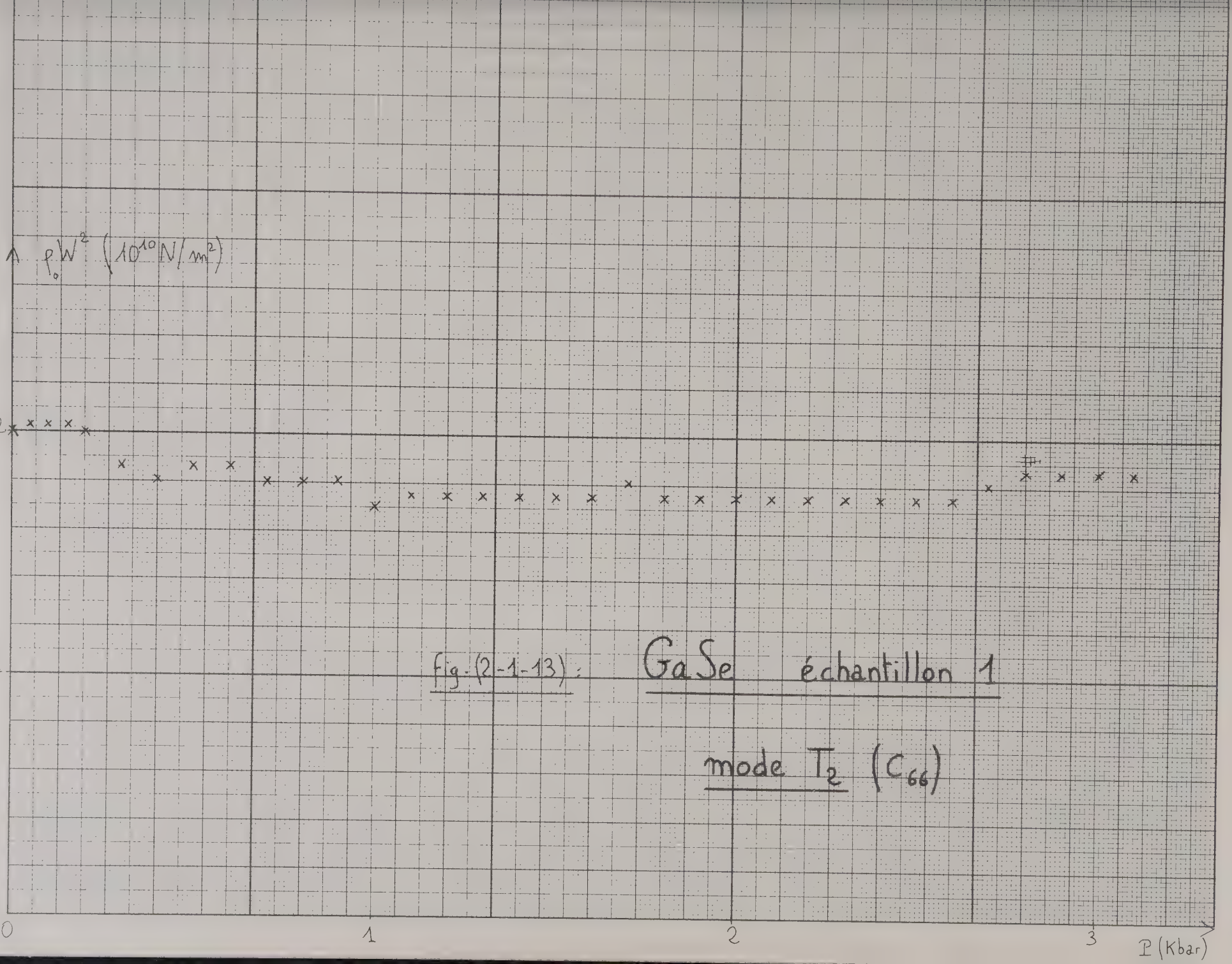


Fig.(2-1-13) : GaSe échantillon 1

mode T_2 (C_{66})

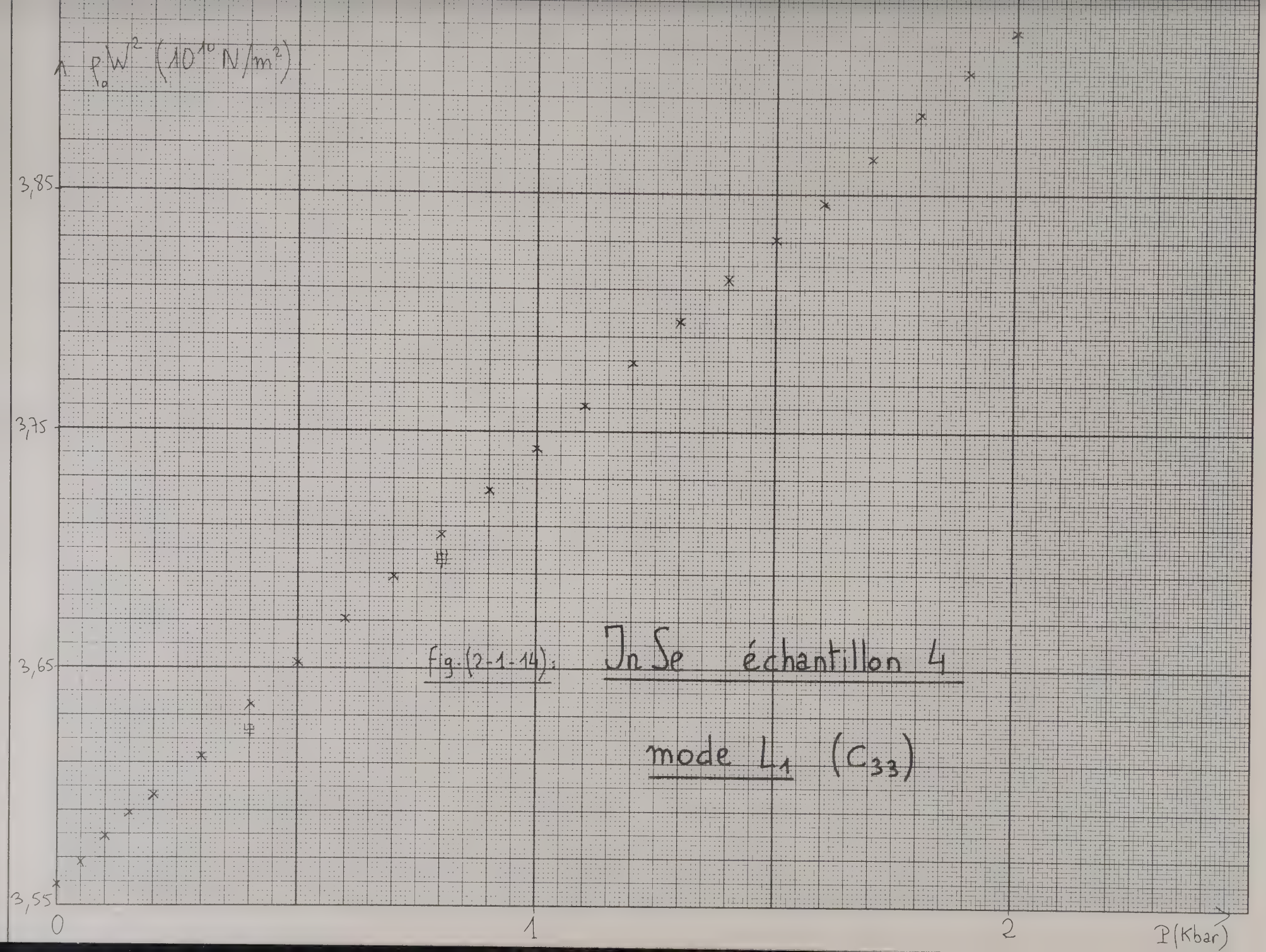


Fig. (2-1-14): In Se échantillon 4

mode L_1 (C_{33})

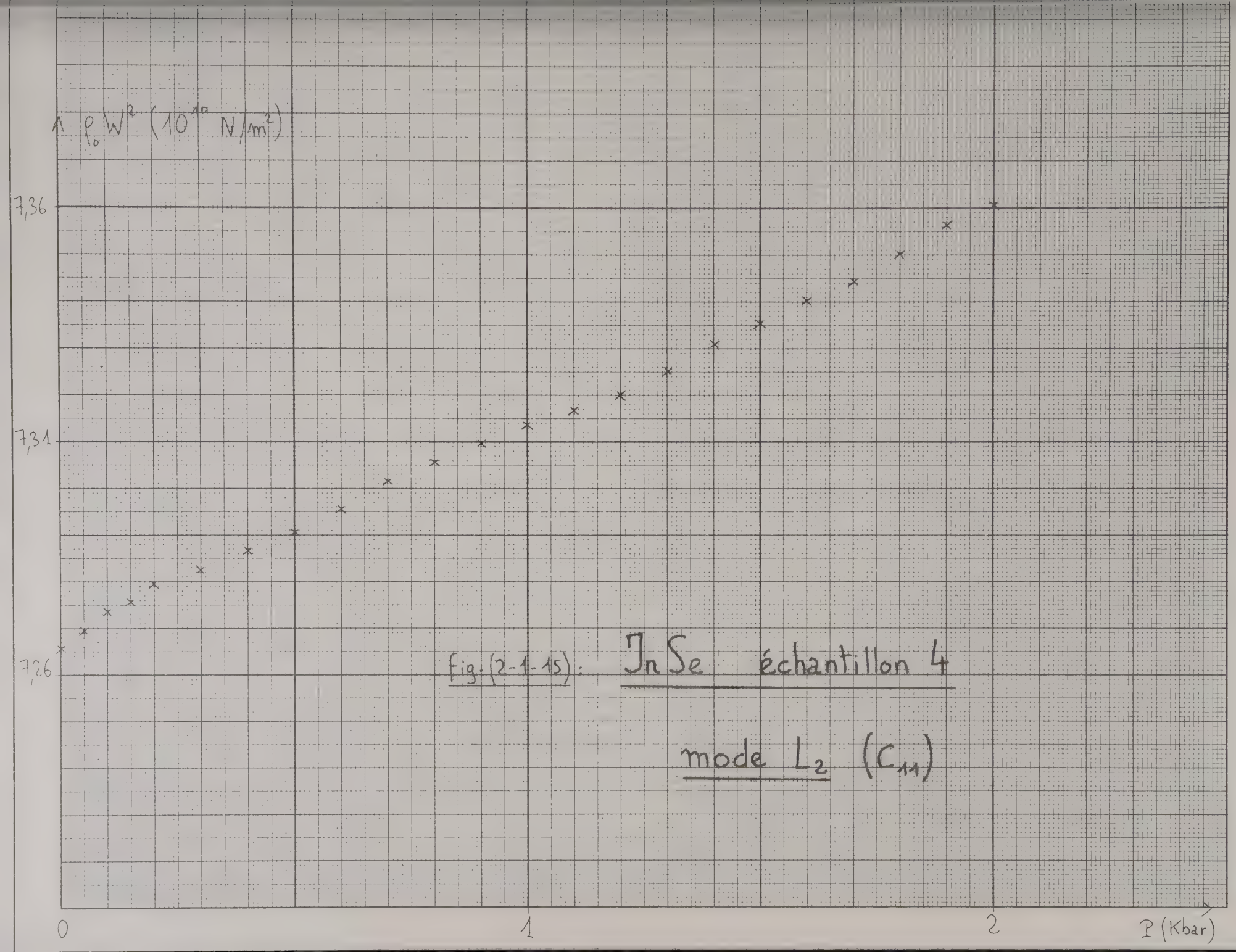


Fig. (2-1-15) : InSe échantillon 4

mode L_2 (C_{11})

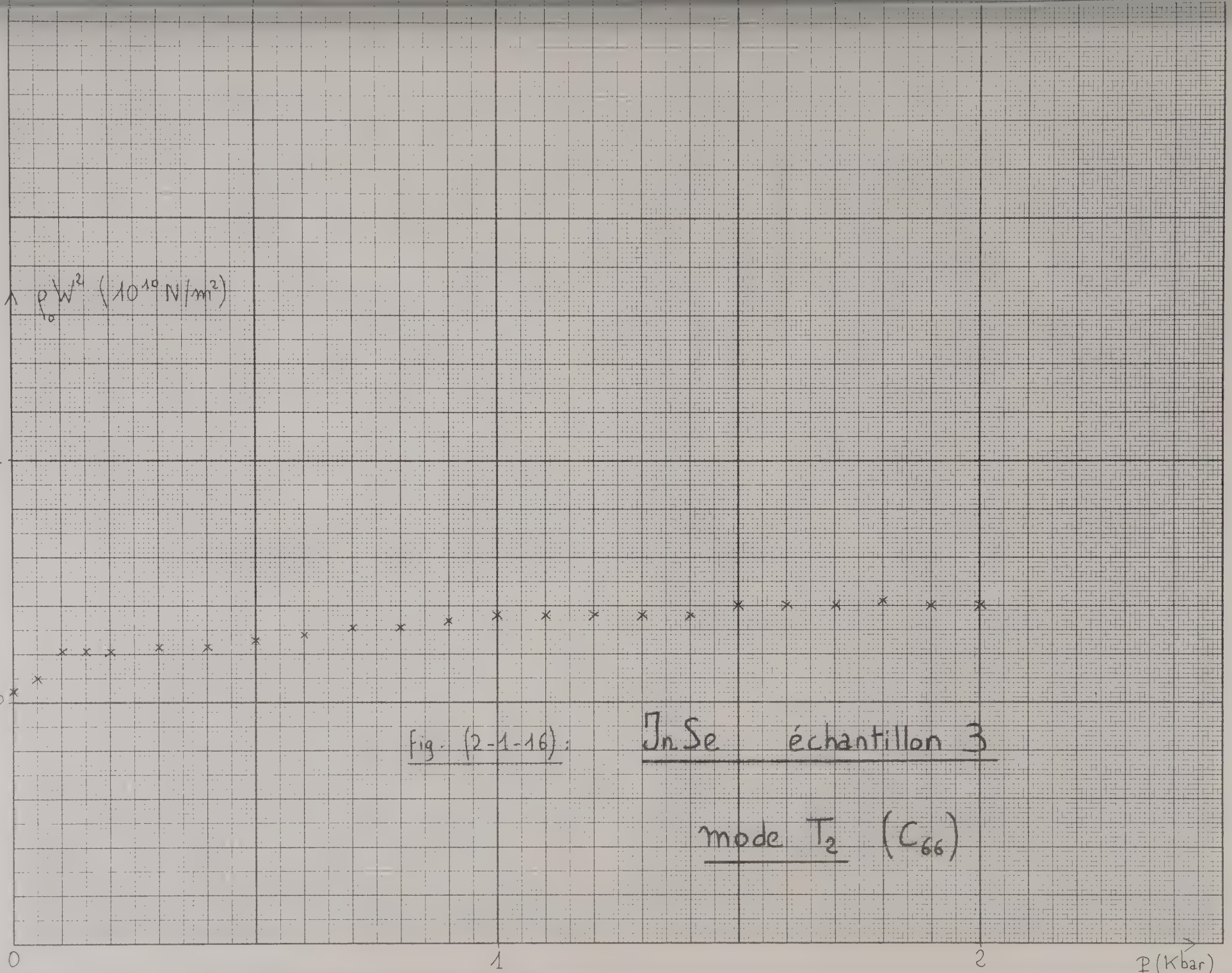


Fig. (2-1-16) : InSe échantillon 3

mode T_2 (C_{66})

Dans les domaines de pression étudiés, les variations de $\rho_o W^2$ sont linéaires. (Le mode L_1 de GaSe a été mesuré jusqu'à 7 kbar ; malheureusement, un mauvais étalonnage du pont Coleraine n'a pas permis de prendre en compte les résultats obtenus entre 2 et 7 kbar. Le comportement de C_{33} reste cependant linéaire jusqu'à 7 kbar).

Les formules (2.1.6.) permettent de calculer les dérivées des constantes élastiques à partir de ces résultats. Cependant, ces formules exigent la connaissance des compressibilités isothermes du cristal. En pratique, les différences entre les compressibilités isothermes et adiabatiques sont petites, et elles sont souvent négligées. Ces différences peuvent être calculées à l'aide des formules (2.1.8.) et (2.1.2.), si la chaleur spécifique et le tenseur de dilatation thermique sont connus.

On a pu effectuer ce calcul pour GaSe :

à 300 K, la chaleur spécifique de GaSe est : $C_V = 157$ J/kg/K [16]
et les coefficients de dilatation thermique ont été mesurés en [17] :

$$\begin{cases} \alpha_\perp \sim 11\ 10^{-6}\ K^{-1} \\ \alpha_{//} \sim 9\ 10^{-6}\ K^{-1} \end{cases}$$

Les équations (2.1.8.) donnent alors :

$$\begin{cases} C_{11}^{-S} - C_{11}^{-\theta} \sim 0{,}09\ 10^{10}\ N/m2\ . \\ C_{33}^{-S} - C_{33}^{-\theta} \sim 0{,}01\ 10^{10}\ N/m2 \\ C_{13}^{-S} - C_{13}^{-\theta} \sim 0{,}03\ 10^{10}\ N/m2 \end{cases}$$

d'où l'on déduit les compressibilités isothermes :

$$\begin{cases} B_{//}^{-\theta} = 0{,}257\ 10^{-10}\ m2/N \\ B_\perp^{-\theta} = 0{,}054\ 10^{-10}\ m2/N \\ B^{-\theta} = 0{,}364\ 10^{-10}\ m2/N \end{cases}$$

Les différences entre les compressibilités isothermes et adiabatiques sont bien inférieures aux incertitudes sur ces dernières (voir tableau (2.1.9)), et elles peuvent être entièrement négligées.

L'incertitude sur la pente

$$\left(\frac{\partial \rho_o W^2}{\partial P}\right)_\theta (P=o)$$

est calculée de la manière suivante.

La grandeur mesurée est la période T (P) de recouvrement des échos. D'après la formule (2.1.6.), un erreur δT sur T induit sur W une erreur

$$\delta W = W^2 \frac{\delta T}{d_o \bar{p}}$$

d'où :

$$\delta (\rho_o W^2) = 2 \rho_o W^3 \frac{\delta T}{d_o p} \qquad (2.1.10.)$$

Par ailleurs, si P_M est la pression maximale de mesure, la pente

$$\left(\frac{\partial \rho_o W^2}{\partial P}\right)_\theta (P=o)$$

est certainement comprise entre les valeurs :

$$(2.1.11.)\quad \begin{cases} \left(\rho_o W^2\right)'_{o\,min} = \frac{1}{P_M}\left[\left(\rho_o W^2\right)(P_M) - \delta\left(\rho_o W^2\right)(P_M) - \rho_o V_o^2 - \delta\left(\rho_o V_o^2\right)\right] \\ \left(\rho_o W^2\right)'_{o\,max} = \frac{1}{P_M}\left[\left(\rho_o W^2\right)(P_M) + \delta\left(\rho_o W^2\right)(P_M) - \rho_o V_o^2 + \delta\left(\rho_o V_o^2\right)\right] \end{cases}$$

En utilisant (2.1.10.), l'erreur sur :

$$\left(\frac{\partial (\rho_o W^2)}{\partial P}\right)_\theta (P=o)$$

est donc inférieure à

$$\frac{2\rho_o \delta T}{P_M d_o p}\left[W^3(P_M) + V_o^3\right]$$

Les formules (2.1.11.) doivent de plus être corrigées, en tenant compte d'incertitudes sur ρ_o , V_o , d_o , P_M.

On a introduit dans les calculs :

$\delta\rho_o$ = 10 kg/m3 | δT = 2 ns

δV_o = 10 m/s | δP = 50 bar

δd_o = 2 µm

Le tableau (2.1.11) donne les pentes à l'origine des constantes élastiques, calculées à l'aide des formules (2.1.7.).

La différence entre les valeurs de $\frac{dC_{33}}{dP}$ mesurées sur les deux échantillons de GaS (21,2 et 24,2) n'est pas recouverte par les incertitudes. La constante C_{33} étant surtout sensible à la fragile liaison interfeuillets (voir chapitre 2), on s'est attaché à évaluer la qualité des deux échantillons. A. Polian [18] a montré que le mode $E_{1g}^{(1)}(\sigma = 74\ cm^{-1})$ est très sensible à la qualité des cristaux : dans des échantillons déformés mécaniquement (clivage d'une lamelle), ce mode apparaît très nettement dans des configurations où il est interdit.

On a donc mesuré les rapports des intensités Raman du mode $E_{1g}^{(1)}(74\ cm^{-1})$ sur le mode $A_{1g}^{(1)}(188\ cm^{-1})$, pour les deux échantillons. On a trouvé 2 % pour l'échantillon 1 et 20 % pour l'échantillon 2, preuve de la mauvaise qualité de ce dernier.

La valeur un peu plus élevée de $\frac{dC_{33}}{dP}$ sur ce cristal s'explique si l'on considère que la "déformation macroscopique" d'un cristal lamellaire, loin de créer une structure à caractère tridimensionnel où les variations de C_{33} avec la pression seraient plus modérées, crée au contraire un cristal de nature feuilletée ("super-lamel-

		$\frac{dC_{33}}{dP}$	$\frac{dC_{11}}{dP}$	$\frac{dC_{66}}{dP}$
GaS	échantillon 1	21,2 ± 0,6	-	2,3 ± 0,2
	échantillon 2	24,2 ± 0,7	9,8 ± 1,2	2,5 ± 0,2
GaSe	(échantillon 1)	19 ± 1	8,4 ± 0,6	1,9 ± 0,4
InSe	(échantillons 3 et 4)	18 ± 1	7,8 ± 1,1	1,7 ± 0,7

tableau (2.1.11) : Variations des constantes élastiques avec la pression (sans dimension).

laire"), où la *cohésion* des liaisons interfeuillets est moindre que dans le cas d'un lamellaire parfait.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus sur GaS avec les mesures de C_{33} et C_{11} effectuées à haute pression (jusqu'à 170 kbar) par A. Polian [11] . Les variations de C_{11} restent linéaires, avec une pente approximative de 6,5 , comparable à nos résultats à basse pression.

En revanche, entre 0 et 170 kbar, C_{33} varie d'un facteur 4,5 : dans l'hypothèse d'une variation linéaire, cela donnerait une pente de 7,9 , bien inférieure à nos résultats (21,2). On remarque d'ailleurs clairement, sur les courbes de Polian, une forte courbure négative de C_{33} à basse pression. D'autre part, par une étude de la structure de GaS aux rayons X, d'Amour et al [19] ont récemment mis en évidence une transition de phase polytypique de GaS aux environs de 20 kbar, expliquant certainement la non linéarité de C_{33}. C_{11} dépendant essentiellement des liaisons intrafeuillets, on comprend pourquoi cette constante est peu affectée par la transition.

Par suite, il serait intéressant d'effectuer des mesures précises de ces constantes jusqu'à au moins 15 kbar. Cependant, de telles mesures peuvent s'avérer difficiles sinon hasardeuses, en raison des déformations non élastiques que peuvent entraîner des pressions de cet ordre sur des échantillons de plusieurs millimètres d'épaisseur. Ainsi, l'application d'une pression de 7 kbar sur l'échantillon 1 de GaS (pour la mesure de C_{33}) a dû affecter ce cristal au point que le mode T_1 (constante C_{44}) n'a malheureusement plus été observé sur cet échantillon.

En conclusion, on peut simplement remarquer la grande similarité des résultats obtenus sur les trois cristaux. Le caractère lamellaire se traduit par des variations importantes de C_{33} , comparées à celles de C_{11} . Le mode transversal T_2 (C_{66}), de plus dépendant essentiellement des liaisons intrafeuillets, est très peu affecté par la pression.

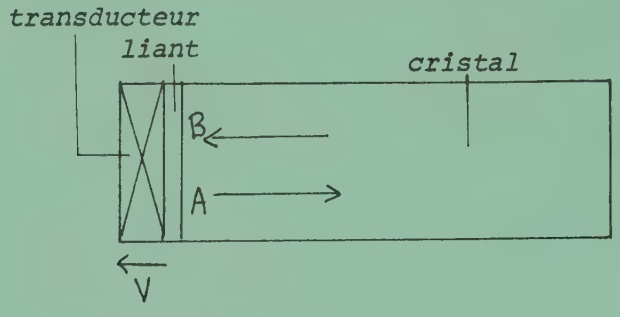
A N N E X E

PROPAGATION ET DÉTECTION DES ONDES ULTRASONORES : INTERFACES CRISTAL-LIANT , LIANT-TRANSDUCTEUR

Si V_o est l'amplitude complexe de la tension délivrée par le générateur entre les faces du transducteur, et si A_o est l'amplitude complexe du signal acoustique transmis au cristal par l'intermédiaire du liant, on peut écrire, d'une manière générale :

$$A_o = K V_o e^{j\alpha}$$

où K est réel.



Après réflexion sur la face libre du cristal (sans déphasage), le train d'ondes acoustiques à l'interface cristal-liant est :

$$B_1 = A_o e^{j\phi_p}$$

où ϕ_p résulte du parcours (aller et retour) de l'onde dans l'échantillon. Ce train d'ondes, d'une part, se réfléchit à l'interface cristal-

liant, donnant lieu à une nouvelle onde incidente A_1, et d'autre part induit par transmission une tension V_1 entre les faces du transducteur, détectée à l'oscilloscope.

D'une manière générale, on peut écrire, pour le n^e écho ($n \neq 1$) :

$$\left| \begin{array}{l} A_n = R B_n e^{j\gamma} \\ V_n = H B_n e^{j\beta} \\ B_{n+1} = A_n e^{j\phi_p} \end{array} \right.$$

où R et H sont réels.

On en déduit : $V_1 = H K V_o e^{j\alpha} e^{j\beta} e^{j\phi_p}$

et, si $n \neq 0$: $V_{n+1} = R V_n e^{j\gamma} e^{j\phi_p}$

Pour connaître le temps de parcours de l'onde dans le cristal, il faut donc connaître le déphasage γ de l'onde réfléchie à l'interface cristal-liant. Celui-ci peut être calculé si les conditions aux limites du transducteur sont connues.

Dans le cas où la face extérieure du transducteur est libre, on trouve :

$$\left| \begin{array}{l} \beta = \alpha - \frac{\Pi}{2} \\ \gamma = 2\alpha + \Pi \end{array} \right.$$

avec $$\operatorname{tg}\alpha = \frac{Z}{Z_L} \; \frac{1 - \frac{Z_P}{Z_L} \operatorname{tg}\varphi_P \operatorname{tg}\varphi_L}{\operatorname{tg}\varphi_L + \frac{Z_P}{Z_L} \operatorname{tg}\varphi_P}$$

où Z, Z_L et Z_P sont respectivement les impédances caractéristiques du cristal, du liant, et du transducteur, et :

$$\varphi_L = \frac{2\Pi f d_L}{V_L}$$

$$\varphi_P = \frac{2\Pi f d_P}{V_P}$$

où f est la fréquence du train d'ondes, d_L et d_P d'une part, V_L et V_P d'autre part, sont les épaisseurs et vitesses de propagation de l'onde dans le liant et le transducteur.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[1] E. DIEULESAINT, D. ROYER . Ondes élastiques dans les solides, application au traitement du signal . Masson (1974)

[2] LIKFORMAN, CARRE, ETIENNE, BACHET . Acta Cryst. B 31 p. 1252 (1975)

[3] POWELL, JANDL, BREBNER, LEVY . J. Phys. C 10 p. 3039 (1977)

[4] POLIAN, GRIMSDITCH, FISCHER, GATULLE . J. Physique L43 p. 405 (1982)

[5] HAMAGUCHI, WASA, YAMAWAKI . The 3rd Inter. Conf. on phonon scattering in condensed matter, Providence (1979) ed. par H.J. Maris (Plenum Press) 1980 , p. 441

[6] CHIANG, DUMAS, SHEN . Solid State Com. vol. 28 p. 173 (1978)

[7] KHALILOV, RZAEV . Sov. Phys. Crystall . vol. 11 p. 786 (1967)

[8] KOVTUN, MIKHAL'CHENKO . Inorg. Mater . vol. 16 n° 7 p. 826 (1980)

[9] ISKENDER, ZADE, FARADZHEV, AGAEV . Sov. Phys. Solid State vol. 19 n° 3 p. 492 (1977)

[10] LIFSHITS . Zh. eksper. teor. Fiz. 22 p. 475 (1952)

[11] POLIAN, BESSON, GRIMSDITCH, VOGT . Phys. Rev. B vol. 25 n° 4 p. 2767 (1982)

[12] MAC SKIMIN . Journal of the Acoustical Society of America vol. 33 n° 1 p. 12 (1961)

[13] MAC SKIMIN, ANDREATCH . Journal of the Acoustical Society of America vol. 35 n° 5 p. 609 (1962)

[14] HEARMON . Acta Cryst. vol. 6 p. 331 (1953)

[15] WALLACE . Solid State Physics . vol. 25 p. 301 (1970)

[16] JANDL, BREBNER, POWELL . Phys. Rev. B . vol. 13 n° 2 p.686 (1976)

[17] ALIEV, KERIMOV, KURBANOV, MAMEDOV . Sov. Phys. Solid State . vol. 14 n° 5 p. 1304 (1972)

[18] POLIAN . Thèse de doctorat es-sciences . Université Pierre et Marie Curie (17 Juillet 1981)

[19] d' AMOUR, HOLZAPFEL, POLIAN, CHEVY . Solid State Com. vol. 34 n° 6 p. 853 (1982)

CHAPITRE 2

MODÈLES MICROSCOPIQUES

Introduction : Structures et polytypisme.

Les trois composés GaS, GaSe, InSe, ont des structures très voisines. De symétrie D_{3h} , les couches sont formellement identiques, et ont l'épaisseur de quatre plans monoatomiques dans la succession A-B-B-A (figure (2.2.1)). Le mode d'empilement des couches (ou polytypisme) est une caractéristique des cristaux lamellaires.

Les polytypes de GaS, GaSe, InSe, ont souvent été étudiés ([1] à [8]). Trois seulement seront évoqués ici, qui correspondent aux structures des cristaux étudiés dans cette thèse : les polytypes β, ε, et γ, qui seront décrits dans le courant du chapitre.

Cependant, tous les polytypes ne sont pas possibles pour un composé donné. Ainsi, GaS n'a jamais été observé qu'en structure β, alors que GaSe et InSe ont été observés sous plusieurs formes. Le polytype obtenu dépend en particulier de la méthode de croissance cristalline utilisée : ainsi, par méthode Bridgman, GaSe est de polytype ε, alors que la sublimation donne plutôt des aiguilles de type γ.

La structure de InSe a longtemps donné lieu à des controverses.

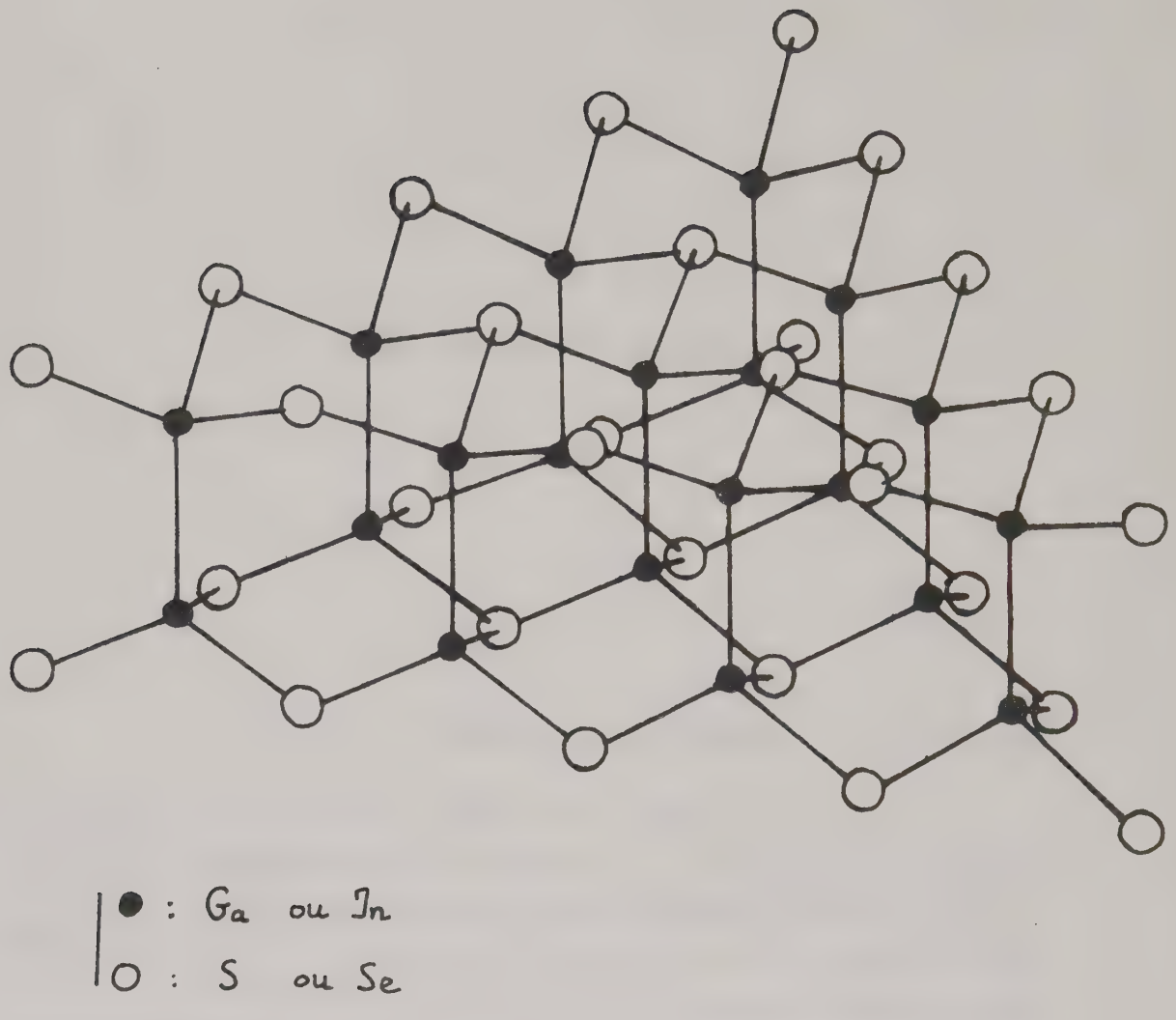


fig. (2.2.1) : *VUE EN PERSPECTIVE D'UNE LAMELLE DE GaS , GaSe, ou InSe.*

L'hypothèse de la structure γ des cristaux obtenus par méthode Bridgman s'impose cependant de plus en plus. Par ailleurs, l'existence de fautes d'empilement, pouvant conduire à de véritables mélanges de polytypes, est un fait courant.

Nos cristaux étant obtenus par méthode Bridgman, on supposera dans la suite la structure ε pour GaSe, et γ pour Inse.

Dans les polytypes possèdant plus d'un feuillet par maille élémentaire, apparaissent des modes appelés improprement "à couches rigides", pour lesquels deux couches adjacentes vibrent en opposition de phase. Avec une bonne approximation, leurs fréquences sont essentiellement déterminées par les liaisons intercouches.

Tel est le cas dans les polytypes β et ε, dont la maille élémentaire (hexagonale) a l'épaisseur de deux feuillets. D'une manière plus générale, dans ces deux structures, les modes propres se groupent par paires (doublets de Davydoff), où les atomes correspondant des deux feuillets ont des déplacements propres en phase, ou en opposition de phase. La faible différence entre les fréquences propres d'un doublet dépend essentiellement de l'intensité de la liaison interfeuillets.

La structure γ, par contre, ne donne pas lieu à de tels doublets : sa maille élémentaire est rhomboédrique, et a l'épaisseur d'une seule couche.

En ce qui concerne les propriétés élastiques de ces cristaux, il est bien vérifié (et ce point sera repris dans le chapitre) que le mode d'empilement des feuillets est de peu d'importance.

Enfin, disons quelques mots sur la nature des interactions dans GaS, GaSe, InSe. D'une manière générale, il est communément admis que les liaisons interfeuillets sont de type Van der Waals, et les liaisons intrafeuillets de type mixte, covalent et ionique.

Cependant, une étude des densités de charges électroniques des polytypes β et ε [9] montre une densité de charge relativement importante entre les feuillets, d'où une composante covalente à la liaison intercouches. D'après les auteurs, cette liaison pourrait d'ailleurs être plus importante que les forces de Van der Waals. De plus, dans les poly-

types ε, les auteurs mettent en évidence un faible transfert de charge entre les feuillets (interdite dans les structures β), créant ainsi une liaison faiblement ionique.

A - DYNAMIQUE DU RÉSEAU DE β-GaS : PROPAGATION SUIVANT L'AXE SENAIRE

A-1 SYMETRIES DE LA MATRICE DYNAMIQUE

Le groupe d'espace - non symmorphique - de β-GaS est D^4_{6h} .

La maille élémentaire est représentée figure (2.2.2). Elle a l'épaisseur de deux couches, et contient huit atomes : 4 atomes de soufre (1 à 4) et 4 atomes de gallium (5 à 8). Le repère cartésien et les différentes notations employés dans la suite sont indiqués sur la figure.

Le groupe d'espace peut s'écrire : $G = T\mathcal{E}$, où T est le groupe des translations pures, engendré par t_1 , t_2 , t_3 . L'ensemble $\mathcal{E}$ se décompose en deux sous-ensembles : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, tels que :

- $\mathcal{E}_1 = C_{3v} + \{R_6|\tau\}\, C_{3v}$, où R_6 est la rotation de $\frac{\Pi}{3}$ autour de l'axe C , τ est la translation non primitive ($\frac{a}{2}$, $\frac{a\sqrt{3}}{6}$, $\frac{t_3}{2}$) dans le repère cartésien, et $C_{3v} = C_3 + \sigma_{yz} C_3$, où C_3 est le groupe cyclique d'ordre 3 et σ_{yz} la symétrie par rapport au plan yz. Si $\varphi = \{r|t\} \in \mathcal{E}_1$, φ est telle que : $r\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}$, où $\vec{k}$ est porté par l'axe C, et $\vec{K}$ est un vecteur du réseau réciproque. $T\mathcal{E}_1$ n'est autre que le "petit groupe" $G_{\vec{k}}$ pou $\vec{k} \,//\, C$, dont le groupe ponctuel $G_{\vec{k}_p}$ est C_{6v} .

- $\mathcal{E}_2 = \{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2}\}\mathcal{E}_1$, où σ_{xy} est la symétrie par rapport au plan xy. Si $\varphi = \{r|t\} \in \mathcal{E}_2$, on a $r\vec{k} = -\vec{k} + \vec{K}$, où $\vec{k} \,//\, C$, $\vec{K}$ étant un vecteur du réseau réciproque.

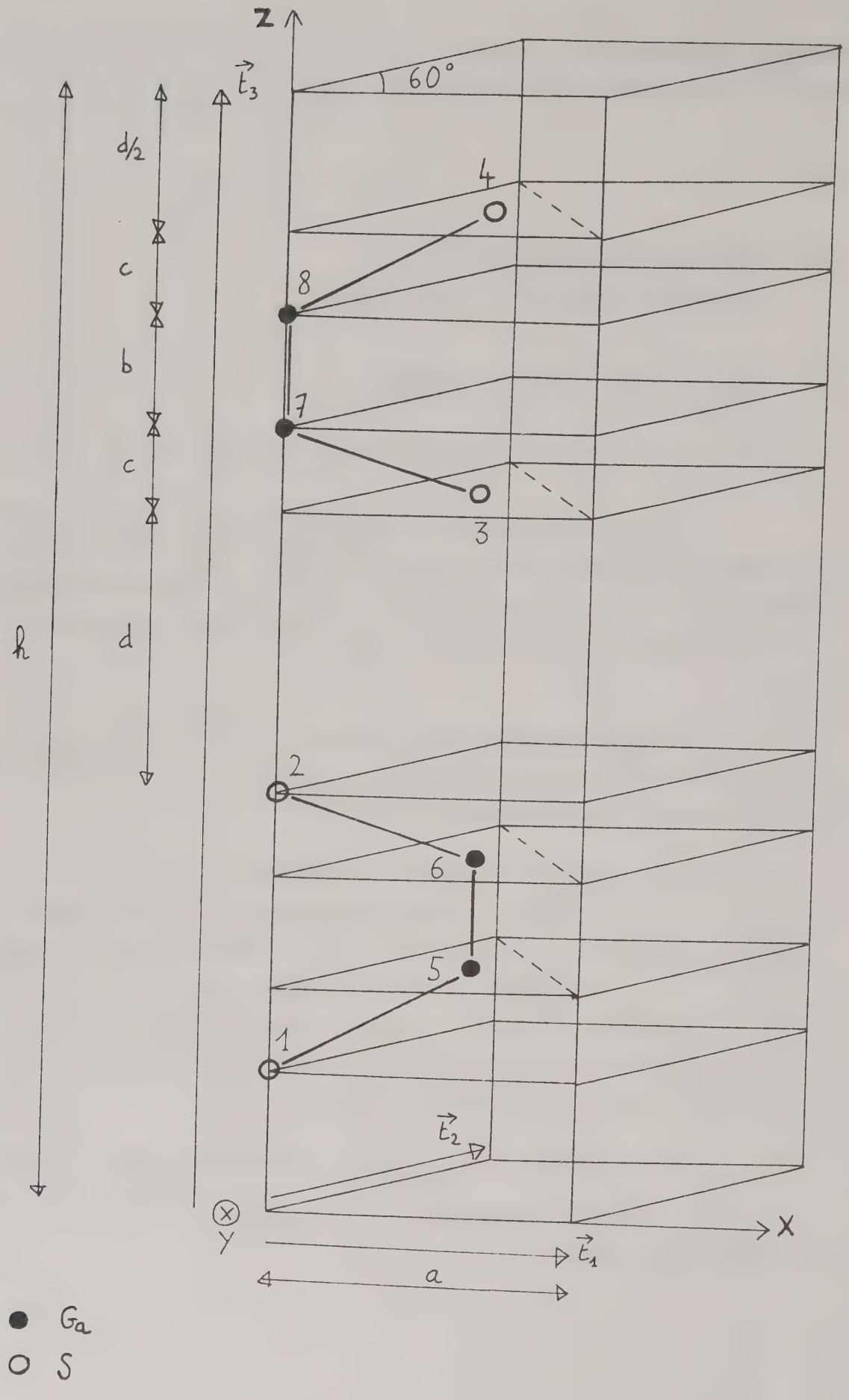


figure (2.2.2) : MAILLE ELEMENTAIRE DE β-GaS

Si $\varphi = \{r|t\}$ est un opérateur quelconque de G, quatre cas peuvent donc se présenter :

(1) $\varphi \in T\, C_{3v}$

(2) $\varphi \in T\, \{R_6|\tau\}\, C_{3v}$

(3) $\varphi \in T\, \{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2}\}\, C_{3v}$

(4) $\varphi \in T\, \{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2}\}\{R_6|\tau\}\, C_{3v}$

La relation de symétrie (1.2.25) de la matrice dynamique :

$$(2.2.1)\quad e^{-j(rk)\cdot R_{g_\varphi(\kappa)}} R\, D^{\kappa\beta}(\vec{k}) = e^{-j(rk)\cdot R_{g_p(\beta)}} D^{f_\varphi(\kappa) f_\varphi(\beta)}(r\vec{k})\, R$$

(où f_φ et g_φ ont la signification donnée en partie I, chapitre 2) est étudiée dans chacun des cas.

Cas 1 : $\varphi \in T\, C_{3v}$

On a alors : $\varphi = \{r|t_p\}$, où t_p est une translation pure. Pour toutes ces transformations : $f_\varphi = Id$.

D'autre part, la fonction g_φ est telle que :

- pour $\varphi = \{1|t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz} R_6^2|t_p\}$: $\quad R_{g_\varphi(\alpha)} = t_p \,, \forall\alpha$

- pour $\varphi = \{R_6^2|t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz}|t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2, 7, 8 \Rightarrow R_{g_\varphi(\alpha)} = t_p \\ \alpha = 3, 4, 5, 6 \Rightarrow R_{g_\varphi(\alpha)} = t_p - t_1 \end{cases}$$

- pour $\varphi = \{R_6^4|t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz} R_6^4|t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2, 7, 8 \Rightarrow R_{g_\varphi(\alpha)} = t_p \\ \alpha = 3, 4, 5, 6 \Rightarrow R_{g_\varphi(\alpha)} = t_p - t_2 \end{cases}$$

Avec $r\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}$, $\vec{k} // C$, la relation (2.2.1) s'écrit donc, pour tout $\varphi \in T C_{3v}$:

$$\underline{R\, D^{\alpha\beta} = D^{\alpha\beta}\, R}$$

où R est la matrice de r dans le repère cartésien.

On vérifie facilement que cette relation conduit à des matrices $D^{\alpha\beta}$ de la forme :

$$(2.2.2) \quad D^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} D_{11}^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11}^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33}^{\alpha\beta} \end{bmatrix} \qquad \text{pour tout } \alpha \text{ et tout } \beta .$$

Cas 2 : $\varphi \in T\ \{R_6|\tau\}\, C_{3v}$

Ces transformations s'écrivent : $\varphi = \{R_6\, r|\tau + t_p\}$, où $r \in C_{3v}$ et t_p est une translation pure.

La fonction f_φ est telle que $f_\varphi^2 = Id$, et :

$$(2.2.3) \qquad \left| \begin{array}{l} f_\varphi\ (1) = 3 \\ f_\varphi\ (2) = 4 \end{array} \right. \qquad \left| \begin{array}{l} f_\varphi\ (5) = 7 \\ f_\varphi\ (6) = 8 \end{array} \right.$$

g_φ est donnée par :

- pour $\varphi = \{R_6|\tau + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6^5 \sigma_{yz}|\tau + t_p\}$:

$$\left| \begin{array}{ll} \alpha = 1, 2 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_2 + t_3 + t_p \\ \alpha = 5, 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_2 + t_p \\ \alpha = 7, 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_3 + t_p \end{array} \right.$$

- pour $\varphi = \{R_6^3 | \tau + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6\, \sigma_{yz} | \tau + t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2, 5, 6 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4, 7, 8 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_3 + t_p \end{cases}$$

- pour $\varphi = \{R_6^5 | \tau + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6^3\, \sigma_{yz} | \tau + t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_1 + t_3 + t_p \\ \alpha = 5, 6 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_1 + t_p \\ \alpha = 7, 8 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_3 + t_p \end{cases}$$

Pour toutes ces transformations : $r\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}$

La relation (2.2.1) s'écrit alors, pour tout $\varphi \in T\,\{R_6|\tau\}\,C_{3v}$:

$$\begin{cases} R\,D^{\alpha\beta} = D^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)} R & \text{si } \alpha, \beta = 1,2,5,6 \text{ ou } \alpha, \beta = 3,4,7,8 \\ R\,D^{\alpha\beta} = e^{-jkt_3} D^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)} R & \text{si } \alpha = 1,2,5,6 \text{ et } \beta = 3,4,7,8 \end{cases}$$

Compte tenu de (2.2.2), ces relations s'écrivent simplement :

(2.2.4)

$$\boxed{\begin{array}{ll} D^{\alpha\beta} = D^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)} & \text{si } \alpha, \beta = 1,2,5,6 \text{ ou } \alpha, \beta = 3,4,7,8 \\ D^{\alpha\beta} = e^{-jkt_3} D^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)} & \text{si } \alpha = 1,2,5,6 \text{ et } \beta = 3,4,7,8 \end{array}}$$

où f_φ est définie par (2.2.3).

Cas 3 : $\varphi \in T\,\{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2}\}\,C_{3v}$

Soit : $\varphi = \{\sigma_{xy}\, r|\frac{t_3}{2} + t_p\}$, où $r \in C_{3v}$ et t_p est une translation pure.

La fonction f_φ est telle que : $f_\varphi^2 = Id$, et :

(2.2.5)
$$\left|\begin{array}{l} f_\varphi(1) = 2 \\ f_\varphi(3) = 4 \end{array}\right. \qquad \left|\begin{array}{l} f_\varphi(5) = 6 \\ f_\varphi(7) = 8 \end{array}\right.$$

g_φ est donnée par :

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\,\sigma_{yz}\,R_6^2|\frac{t_3}{2} + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1, 2, 5, 6 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4, 7, 8 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \end{array}\right.$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}\,R_6^2|\frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\,\sigma_{yz}|\frac{t_3}{2} + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1, 2 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_1 - t_3 \\ \alpha = 5, 6 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_1 \\ \alpha = 7, 8 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \end{array}\right.$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}\,R_6^4|\frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\,\sigma_{yz}\,R_6^4|\frac{t_3}{2} + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1, 2 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4 & \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_2 - t_3 \end{array}\right.$$

$$\left|\begin{array}{l} \alpha = 5,\ 6 \\ \alpha = 7,\ 8 \end{array}\right. \Rightarrow \quad \left|\begin{array}{l} R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_2 \\ R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \end{array}\right.$$

Toutes ces transformations donnent : $r\vec{k} = -\vec{k} + \vec{K}$

Compte tenu de:(1.2.20) $D^{\alpha\beta}(-k) = \bar{D}^{\alpha\beta}(k)$ et de (2.2.2), on obtient les relations :

(2.2.6)
$$\boxed{\begin{array}{l} D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \bar{D}^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)}(\vec{k}) \quad \text{si} \quad \alpha,\beta = 1,2,5,6 \ \text{ou}\ \alpha,\beta = 3,4,7,8 \\ D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = e^{-jkt_3}\, \bar{D}^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)}(\vec{k}) \quad \text{si} \quad \alpha = 1,2,5,6 \ \text{et}\ \beta = 3,4,7,8 \end{array}}$$

où f_φ est définie par (2.2.5).

Cas 4 : $\varphi \in T\{\sigma_{xy}|\frac{t_3}{2}\}\{R_6|\tau\}\ C_{3v}$

Ces opérateurs s'écrivent : $\varphi = \{\sigma_{xy}\ R_6\ r|\tau' + t_p\}$, où $\tau' = (a/2\ ,\ a\sqrt{3}/6,\ 0)$, et $r \in C_{3v}$

f_φ est définie par : $f_\varphi^2 = Id$, et :

(2.2.7)
$$\left|\begin{array}{l} f_\varphi(1) = 4 \\ f_\varphi(2) = 3 \end{array}\right. \qquad \left|\begin{array}{l} f_\varphi(5) = 8 \\ f_\varphi(6) = 7 \end{array}\right.$$

et g_φ donne :

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}\ R_6|\tau' + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6^5\ \sigma_{xy}\ \sigma_{yz}|\tau' + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{l} \alpha = 1,\ 2,\ 7,\ 8 \\ \alpha = 3,\ 4,\ 5,\ 6 \end{array}\right. \Rightarrow \quad \left|\begin{array}{l} R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \\ R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p + t_2 - t_3 \end{array}\right.$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy} R_6^3 | \tau' + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6 \sigma_{xy} \sigma_{yz} | \tau' + t_p\}$:

$$R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \quad , \forall \alpha$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy} R_6^5 | \tau' + t_p\}$ et $\varphi = \{R_6^3 \sigma_{xy} \sigma_{yz} | \tau' + t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2, 7, 8 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \\ \alpha = 3, 4, 5, 6 \Rightarrow R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p + t_1 - t_3 \end{cases}$$

On remarque que $\sigma_{xy} R_6^3$ est l'inversion i. L'opérateur $\varphi = \{i | \tau' + t_3\}$ n'est autre que la symétrie par rapport au milieu de S_2S_3 : β-GaS *est un cristal centrosymétrique.*

Toutes ces transformations donnent : $r\vec{k} = -\vec{k} + \vec{K}$.

La relation (2.2.1) s'écrit dans ce cas :

(2.2.8) $$\boxed{D^{\alpha\beta} = \bar{D}^{f_\varphi(\alpha)\, f_\varphi(\beta)} \qquad \forall\alpha \, , \forall\beta}$$

f_φ étant définie par (2.2.7).

Finalement, les relations (2.2.4), (2.2.6), (2.2.8), ainsi que (1.2.20) : $D^{\alpha\beta} = {}^t\bar{D}^{\beta\alpha}$ permettent de réécrire la matrice dynamique sous une forme simplifiée (tableau 2.2.1). Elle est composée de 12 matrices 3x3 indépendantes : D^{11} , D^{55} , D^{12} , D^{13} , D^{14} , D^{15}, D^{16} , D^{17} , D^{18} , D^{56} , D^{57} , D^{58} , toutes diagonales de la forme

$$D^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} D_{11}^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11}^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33}^{\alpha\beta} \end{bmatrix}$$

avec en plus :

$$
D = \begin{bmatrix}
D^{11} & D^{12} & D^{13} & D^{14} & D^{15} & D^{16} & D^{17} & D^{18} \\
\bar{D}^{12} & D^{11} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{14} & D^{13} & \bar{D}^{16} & \bar{D}^{15} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{18} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{17} \\
\bar{D}^{13} & e^{jkt_3}D^{14} & D^{11} & D^{12} & e^{jkt_3}D^{17} & e^{jkt_3}D^{18} & D^{15} & D^{16} \\
\bar{D}^{14} & \bar{D}^{13} & \bar{D}^{12} & D^{11} & \bar{D}^{18} & \bar{D}^{17} & \bar{D}^{16} & \bar{D}^{15} \\
\bar{D}^{15} & D^{16} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{17} & D^{18} & D^{55} & D^{56} & D^{57} & D^{58} \\
\bar{D}^{16} & D^{15} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{18} & D^{17} & \bar{D}^{56} & D^{55} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{58} & D^{57} \\
\bar{D}^{17} & e^{jkt_3}D^{18} & \bar{D}^{15} & D^{16} & \bar{D}^{57} & e^{jkt_3}D^{58} & D^{55} & D^{56} \\
\bar{D}^{18} & e^{jkt_3}D^{17} & \bar{D}^{16} & D^{15} & \bar{D}^{58} & \bar{D}^{57} & \bar{D}^{56} & D^{55}
\end{bmatrix}
$$

Tableau (2.2.1) : matrice dynamique de β-GaS , pour $\vec{k} \parallel C$

a) D^{11} et D^{55} réelles

b) les parties réelles et imaginaires de D^{13} et D^{57} reliées par :

$$\left| \begin{array}{l} D^{13} = e^{-jkt_3} \bar{D}^{13} \\ D^{57} = e^{-jkt_3} \bar{D}^{57} \end{array} \right.$$

A-2 REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DE $G_{\vec{k}}$, BLOC-DIAGONALISATION DES MATRICES $S(\varphi, \vec{k})$

Le "petit groupe" $G_{\vec{k}}$ est l'ensemble des transformations $\varphi = \{r|t\}$ de G telles que : $r\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}$, où $\vec{K}$ est un vecteur du réseau réciproque.

Il a été vu en A-1 que $G_{\vec{k}} = T\,(C_{3v} + \{R_6|\tau\}\,C_{3v}), (\vec{k} \,//\, C)$, où T est le groupe des translations pures, $C_{3v} = C_3 + \sigma_{yz}\,C_3$, R_6 est la rotation de $\frac{\Pi}{3}$ autour de l'axe C, et

$$\tau = \left(\frac{a}{2} , \frac{a\sqrt{3}}{6} , \frac{t_3}{2} \right)$$

une translation non primitive.

En partie I, chapitre 2 (A-7), on a montré que, si $\varphi = \{R|t\}$ est un opérateur de $G_{\vec{k}}$, alors les représentations irréductibles de de $G_{\vec{k}}$ sont telles que :

$$(2.2.9) \qquad \Pi\,(\varphi) = e^{-jk.t}\,\Gamma\,(R)$$

où Γ est une représentation irréductible du groupe ponctuel $G_{\vec{k}_p}$ de $G_{\vec{k}}$.

Dans le cas présent : $G_{\vec{k}_p} = C_{6v} = C_6 + \sigma_{yz}\,C_6$, C_6 étant le groupe cyclique d'ordre 6.

C_{6v} possède 6 classes de conjugaison :

$K_1 = \{Id\}$ $\quad K_3 = \{R_6^2, R_6^4\}$ $\quad K_5 = \{\sigma_{yz}, \sigma_{yz} R_6^2, \sigma_{yz} R_6^4\}$

$K_2 = \{R_6, R_6^5\}$ $\quad K_4 = \{R^3\}$ $\quad K_6 = \{\sigma_{yz} R_6, \sigma_{yz} R_6^3, \sigma_{yz} R_6^5\}$

d'où 6 représentations irréductibles [10] :

- 4 représentations de degré 1 :

$\rho_1 : \rho_1(R_6) = 1 \qquad \rho_1(\sigma_{yz}) = 1$

$\rho_2 : \rho_2(R_6) = 1 \qquad \rho_2(\sigma_{yz}) = -1$

$\rho_3 : \rho_3(R_6) = -1 \qquad \rho_3(\sigma_{yz}) = 1$

$\rho_4 : \rho_4(R_6) = -1 \qquad \rho_4(\sigma_{yz}) = -1$

- 2 représentations de degré 2 :

$$\psi_1 : \psi_1(R_6) = \begin{pmatrix} e^{i\Pi/3} & 0 \\ 0 & e^{-i\Pi/3} \end{pmatrix} \quad \psi_1(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\psi_2 : \psi_2(R_6) = \begin{pmatrix} e^{2i\Pi/3} & 0 \\ 0 & e^{-2i\Pi/3} \end{pmatrix} \quad \psi_2(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

D'où la table des caractères :

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
χ_{ρ_1}	1	1	1	1	1	1
χ_{ρ_2}	1	1	1	1	-1	-1
χ_{ρ_3}	1	-1	1	-1	1	-1
χ_{ρ_4}	1	-1	1	-1	-1	1
χ_{ψ_1}	2	1	-1	-2	0	0
χ_{ψ_2}	2	-1	-1	2	0	0

Les matrices $S(\varphi, \vec{k})$ sont définies en (1.2.24) :

$$S_{ij}^{\alpha\beta}(\varphi,\vec{k}) = R_{ij}\,\delta_{\alpha, f_\varphi(\alpha)}\, e^{-j(Rk).R g_\varphi(\beta)}$$

où R est la matrice de la partie orthogonale de φ. On a montré (partie I, chapitre 2, C-2) que les matrices S forment une représentation unitaire de $G_{\vec{k}}$.

Si Π_i est une représentation irréductible de $G_{\vec{k}}$, la multiplicité de Π_i dans S est donnée par (Annexe partie 1, chapitre 2) :

$$m_i = \frac{1}{\text{card}\, G_{\vec{k}}} \sum_{\varphi \in G_{\vec{k}}} \bar{\chi}_s(\varphi)\, \chi_{\pi_i}(\varphi)$$

D'après la formule (2.2.9), il vient :

$$\chi_{\Pi_i}(\varphi) = e^{-jkt}\, \chi_{\Gamma_i}(R)$$

où Γ_i est une représentation irréductible de $G_{\vec{k}_p}$.

D'autre part, la trace des matrices $S(\varphi, \vec{k})$ n'est non nulle que si $f_\varphi = Id$, c'est-à-dire $\varphi \in T C_{3v}$, soit : $\varphi = \{R|t_p\}$, où t_p est une translation primitive.

On a alors : $\chi_s(\varphi) = (\mathrm{Tr}\, R) \sum_{\alpha=1}^{8} e^{-jk.R_{g_\varphi(\alpha)}} = 8\, e^{-jk.t_p}\, \mathrm{Tr}\, R$

Finalement :

$$m_i = \frac{8}{\mathrm{card}\, G_{\vec{k}}} \sum_{\varphi \in G_{\vec{k}}} (\mathrm{Tr}\, R)\, \chi_{r_i}(R) = \frac{8}{\mathrm{card}\, G_{\vec{k}_p}} \sum_{j=1,3,5} p_j (\mathrm{Tr}\, K_j)\, \chi_{\pi_i}(K_j)$$

où
- p_j est le nombre d'éléments dans la classe j
- $\mathrm{Tr}K_j$ est la trace des matrices de la classe K_j
- $\mathrm{card}\, G_{\vec{k}_p} = \mathrm{card}\, C_{6v} = 12$

On obtient les résultats :

	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ψ_1	ψ_2
m_i	4	0	4	0	4	4

Si $\varphi = \{R \mid t\}$, on obtient la forme bloc diagonale des matrices $S(\varphi, \vec{k})$:

$$\Psi(\varphi, \vec{k}) = e^{-jkt} \begin{bmatrix} I_4 & & & & & & & & & & & \\ & \rho_3(R)\, I_4 & & & & & & & & & & \\ & & \psi_1(R) & & & & & & & & & \\ & & & \psi_1(R) & & & & & & & & \\ & & & & \psi_1(R) & & & & & & & \\ & & & & & \psi_1(R) & & & & & & \\ & & & & & & \psi_2(R) & & & & & \\ & & & & & & & \psi_2(R) & & & & \\ & 0 & & & & & & & \psi_2(R) & & & \\ & & & & & & & & & \psi_2(R) & & \\ & & & & & & & & & & \psi_2(R) & \end{bmatrix}$$

(2.2.10)

où I_4 est la matrice identique d'ordre 4 , ψ_1 et ψ_2 des matrices 2×2 définies précédemment.

A-3 OPERATEUR DE PROJECTION ET MODES VIBRATOIRES PROPRES

L'opérateur de projection sur le x^{ieme} vecteur du sous-espace propre A a été défini en (1.2.26) :

$$(2.2.11)\quad \phi_x^A\left(e_j^\beta\right) = \frac{d_A}{N_K} \sum_{\varphi \in G_{\vec{k}}} \bar{\Gamma}_{xx}^A(\varphi) \sum_i R_{ij}\, e^{-jk.R_{g_\varphi(\beta)}}\, e^{f_{\varphi(\beta)}}$$

où : d_A est la dimension du bloc A

N_k = card G_k = 12 card T

$\Gamma(\varphi)$ est la forme bloc diagonale de la matrice $S(\varphi, \vec{k})$, et $\Gamma_{xx}^A(\varphi)$ en est l'élément "x x" du $A^{ième}$ bloc.

En écrivant: $G_{\vec{k}} = T C_{3v} + \{R_6|\tau\}\, T C_{3v}$, où T est le groupe de translations pures, et $\tau = (a/2\ ,\ a\sqrt{3}/6\ ,\ t_3/2)$, la sommation (2.2.11) se scinde en deux parties :

a) $\varphi \in T C_{3v}$: $\varphi = \{R|t_p\}$, où t_p est une translation pure.

on a :

$$f_\varphi = Id\ ,\ e^{-jkR_{g_\varphi(\beta)}} = e^{-jkt_p}$$

b) $\varphi \in \{R_6|\tau\}\, T C_{3v}$: $\varphi = \{R|\tau + t_p\}$, f_φ est définie par (2.2.3), et ne dépend pas de φ : on écrira pour simplifier $f_\varphi = f$.

De plus :

$$\begin{cases} \beta = 3, 4, 7, 8 \Rightarrow e^{-jkR_{g_\varphi(\beta)}} = e^{-jk\,(t_3 + t_p)} \\ \beta = 1, 2, 5, 6 \Rightarrow e^{-jkR_{g_\varphi(\beta)}} = e^{-jkt_p} \end{cases}$$

D'autre part, la formule (2.2.10), pour $\varphi = \{R|t\}$ quelconque, s'écrit :

$$\Gamma(\varphi, \vec{k}) = e^{-jkt}\, \Gamma(R)$$

$$\left|\begin{array}{l} \text{Si } \varphi \in T C_{3v} \quad , \text{ il vient } \quad \varphi^{A}_{xx}(\varphi) = e^{-jkt_p}\, \Gamma^{A}_{xx}(R) \\ \text{Si } \varphi \in \{R_6|\tau\} T C_{3v} \; : \quad \varphi^{A}_{xx}(\varphi) = e^{-jk\left(\frac{t_3}{2}+ t_p\right)} \Gamma^{A}_{xx}(R) \end{array}\right.$$

Finalement, en posant : $\varepsilon = \begin{cases} +1 & \text{si } \beta = 1, 2, 5, 6 \\ -1 & \text{si } \beta = 3, 4, 7, 8 \end{cases}$

la formule (2.2.11) s'écrit :

$$\phi^{A}_{x}(e^{\beta}_{j}) = \frac{d_A}{12} \sum_{i} \left[\left(\sum_{R \in C_{3v}} R_{ij}\, \overline{\Gamma}^{A}_{xx}(R) \right) e^{\beta}_{i} + e^{\varepsilon_j \frac{kt_3}{2}} \left(\sum_{R \in R_6 C_{3v}} R_{ij}\, \overline{\Gamma}^{A}_{xx}(R) \right) e^{f(\beta)}_{i} \right] \qquad (2.2.12)$$

Le calcul des vecteurs propres à partir de la formule (2.2.12) n'offre en lui-même que peu d'intérêt : nous n'en donnons que les résultats. On trouve 24 vecteurs propres répartis en 6 groupes de 4 vecteurs, ordonnés (pour commodité ultérieure) de la manière suivante :

Groupe 1 : représentation ψ_1 , x = 1

$$\left|\begin{array}{l} v^{1}_{1} = \frac{1}{2}\left[e^{1}_{1} - j\, e^{1}_{2} + e^{\frac{jkt_3}{2}} (e^{3}_{1} - j\, e^{3}_{2}) \right] \\ v^{1}_{2} = \frac{1}{2}\left[e^{2}_{1} - j\, e^{2}_{2} + e^{\frac{jkt_3}{2}} (e^{4}_{1} - j\, e^{4}_{2}) \right] \\ v^{1}_{3} = \frac{1}{2}\left[e^{5}_{1} - j\, e^{5}_{2} + e^{\frac{jkt_3}{2}} (e^{7}_{1} - j\, e^{7}_{2}) \right] \\ v^{1}_{4} = \frac{1}{2}\left[e^{6}_{1} - j\, e^{6}_{2} + e^{\frac{jkt_3}{2}} (e^{8}_{1} - j\, e^{8}_{2}) \right] \end{array}\right.$$

Groupe 2 : représentation ψ_2 , x = 1

$$
\begin{cases}
v_1^2 = \frac{1}{2}\left[e_1^1 - j\,e_2^1 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^3 - j\,e_2^3)\right] \\
v_2^2 = \frac{1}{2}\left[e_1^2 - j\,e_2^2 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^4 - j\,e_2^4)\right] \\
v_3^2 = \frac{1}{2}\left[e_1^5 - j\,e_2^5 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^7 - j\,e_2^7)\right] \\
v_4^2 = \frac{1}{2}\left[e_1^6 - j\,e_2^6 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^8 - j\,e_2^8)\right]
\end{cases}
$$

Groupe 3 : représentation ψ_1 , x = 2

$$
\begin{cases}
v_1^3 = \frac{1}{2}\left[e_1^1 + j\,e_2^1 + e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^3 + j\,e_2^3)\right] \\
v_2^3 = \frac{1}{2}\left[e_1^2 + j\,e_2^2 + e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^4 + j\,e_2^4)\right] \\
v_3^3 = \frac{1}{2}\left[e_1^5 + j\,e_2^5 + e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^7 + j\,e_2^7)\right] \\
v_4^3 = \frac{1}{2}\left[e_1^6 + j\,e_2^6 + e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^8 + j\,e_2^8)\right]
\end{cases}
$$

Groupe 4 : représentation ψ_2 , x = 2

$$
\begin{cases}
v_1^4 = \frac{1}{2}\left[e_1^1 + j\,e_2^1 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^3 + j\,e_2^3)\right] \\
v_2^4 = \frac{1}{2}\left[e_1^2 + j\,e_2^2 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^4 + j\,e_2^4)\right] \\
v_3^4 = \frac{1}{2}\left[e_1^5 + j\,e_2^5 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^7 + j\,e_2^7)\right] \\
v_4^4 = \frac{1}{2}\left[e_1^6 + j\,e_2^6 - e^{\frac{jkt_3}{2}}(e_1^8 + j\,e_2^8)\right]
\end{cases}
$$

Groupe 5 : représentation ρ_1

$$\left|\begin{array}{l} v_1^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^1 + e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^3\right] \\ v_2^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^2 + e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^4\right] \\ v_3^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^5 + e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^7\right] \\ v_4^5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^6 + e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^8\right] \end{array}\right.$$

Groupe 6 : représentation ρ_2

$$\left|\begin{array}{l} v_1^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^1 - e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^3\right] \\ v_2^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^2 - e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^4\right] \\ v_3^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^5 - e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^7\right] \\ v_4^6 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e_3^6 - e^{\frac{jkt_3}{2}} e_3^8\right] \end{array}\right.$$

Les modes propres sont représentés tableau (2.2.2) (les dénominations étant celles du centre de zone).

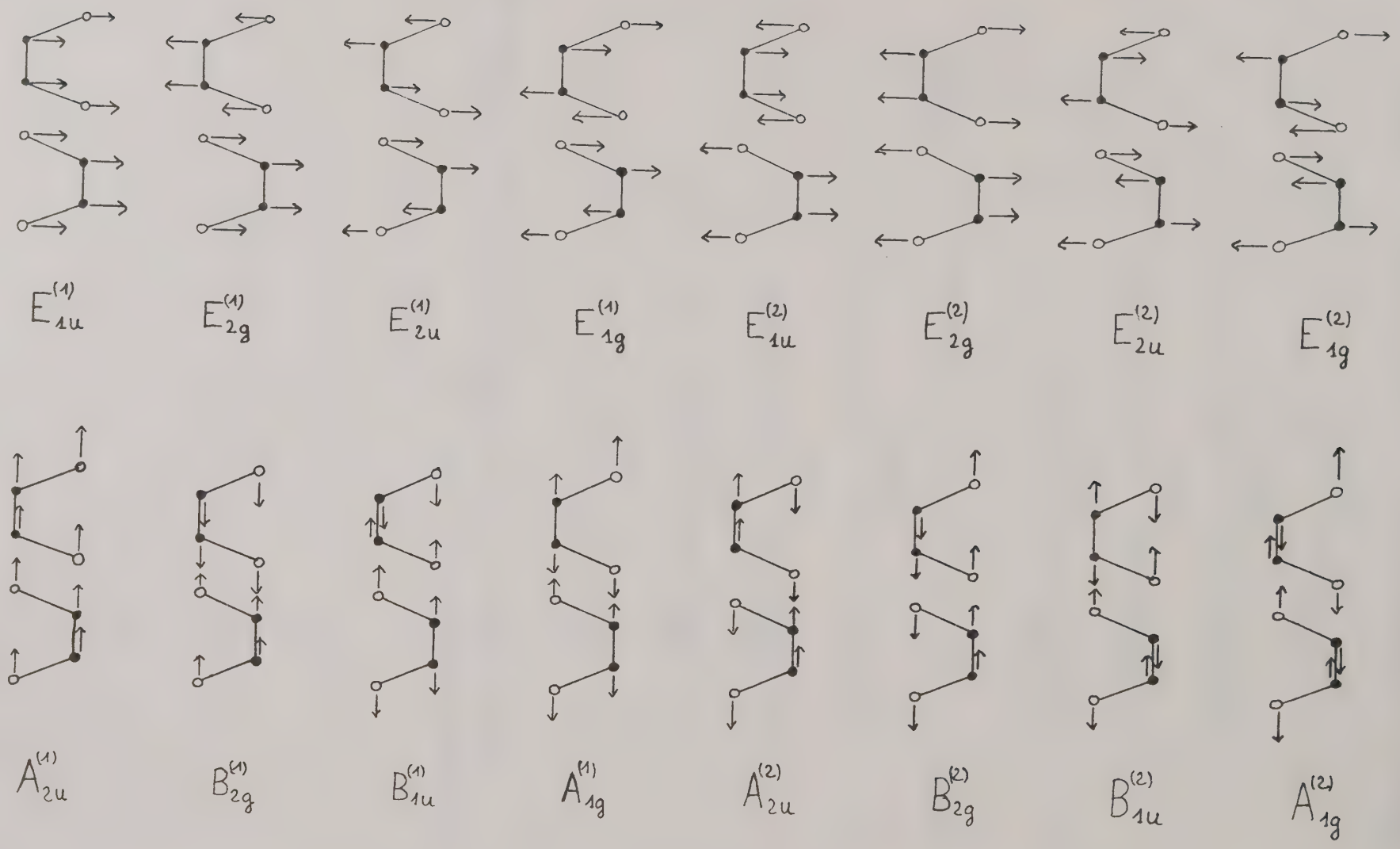


Tableau (2.2.2) : *Modes vibratoires propres de β-GaS*

A-4 MATRICE DE POLARISATION ET BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE DYNAMIQUE

Les vecteurs propres étant rangés dans l'ordre suivant :

Groupe : 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6

$$v_1^1\ v_2^1\ v_3^1\ v_4^1 \quad v_1^2\ v_2^2\ v_3^2\ v_4^2 \quad v_1^3\ v_2^3\ v_3^3\ v_4^3 \quad v_1^4\ v_2^4\ v_3^4\ v_4^4 \quad v_1^5\ v_2^5\ v_3^5\ v_4^5 \quad v_1^6\ v_2^6\ v_3^6\ v_4^6$$

la matrice polarisation s'écrit :

$$E(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\Gamma & \frac{1}{\sqrt{2}}\Gamma & 0 \\ \frac{-j}{\sqrt{2}}\Gamma & \frac{j}{\sqrt{2}}\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma \end{bmatrix}$$

où Γ est une matrice 8 x 8 :

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ e^{jkt_3/2} & 0 & 0 & 0 & -e^{jkt_3/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{jkt_3/2} & 0 & 0 & 0 & -e^{jkt_3/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & e^{jkt_3/2} & 0 & 0 & 0 & -e^{jkt_3/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{jkt_3/2} & 0 & 0 & 0 & -e^{jkt_3/2} \end{bmatrix}$$

L'inverse de E (k) est :

$$E^{-1}(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\Gamma^{-1} & \frac{j}{\sqrt{2}}\Gamma^{-1} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Gamma^{-1} & -\frac{j}{\sqrt{2}}\Gamma^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma^{-1} \end{bmatrix}$$

où Γ^{-1} est la transconjuguée de Γ : $\Gamma^{-1} = \Gamma^{\dagger}$

Exprimée dans la base propre, la matrice dynamique s'écrit : $\Delta(\vec{k}) = E^{-1}(\vec{k})\, D(\vec{k})\, E(\vec{k})$, soit :

$$\Delta = \begin{bmatrix} \Delta_1 & & & & & \\ & \Delta_1' & & & 0 & \\ & & \Delta_1 & & & \\ & & & \Delta_1' & & \\ & 0 & & & \Delta_2 & \\ & & & & & \Delta_2' \end{bmatrix}$$

où les blocs se mettent sous la forme (leurs coefficients sont explicités tableau (2.2.3)) :

$$\Delta_1 = \begin{bmatrix} a_1 & a_3 & a_4 & a_5 \\ \bar{a}_3 & a_1 & \bar{a}_5 & \bar{a}_4 \\ \bar{a}_4 & a_5 & a_2 & a_6 \\ \bar{a}_5 & a_4 & \bar{a}_6 & a_2 \end{bmatrix} \qquad \Delta_1' = \begin{bmatrix} a_1' & a_3' & a_4' & a_5' \\ \bar{a}_3' & a_1' & \bar{a}_5' & \bar{a}_4' \\ \bar{a}_4' & a_5' & a_2' & a_6' \\ \bar{a}_5' & a_4' & \bar{a}_6' & a_2' \end{bmatrix}$$

$$\Delta_2 = \begin{bmatrix} b_1 & b_3 & b_4 & b_5 \\ \bar{b}_3 & b_1 & \bar{b}_5 & \bar{b}_4 \\ \bar{b}_4 & b_5 & b_2 & b_6 \\ \bar{b}_5 & b_4 & \bar{b}_6 & b_2 \end{bmatrix} \qquad \Delta_2' = \begin{bmatrix} b_1' & b_3' & b_4' & b_5' \\ \bar{b}_3' & b_1' & \bar{b}_5' & \bar{b}_4' \\ \bar{b}_4' & b_5' & b_2' & b_6' \\ \bar{b}_5' & b_4' & \bar{b}_6' & b_2' \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} a_1 = D_{11}^{11} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{13} \\ a'_1 = D_{11}^{11} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{13} \end{cases} \qquad \begin{cases} a_2 = D_{11}^{55} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{57} \\ a'_2 = D_{11}^{55} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{57} \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_3 = D_{11}^{12} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{14} \\ a'_3 = D_{11}^{12} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{14} \end{cases} \qquad \begin{cases} a_4 = D_{11}^{15} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{17} \\ a'_4 = D_{11}^{15} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{17} \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_5 = D_{11}^{16} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{18} \\ a'_5 = D_{11}^{16} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{18} \end{cases} \qquad \begin{cases} a_6 = D_{11}^{56} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{58} \\ a'_6 = D_{11}^{56} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{11}^{58} \end{cases}$$

$$\begin{cases} b_1 = D_{33}^{11} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{13} \\ b'_1 = D_{33}^{11} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{13} \end{cases} \qquad \begin{cases} b_2 = D_{33}^{55} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{57} \\ b'_2 = D_{33}^{55} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{57} \end{cases}$$

$$\begin{cases} b_3 = D_{33}^{12} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{14} \\ b'_3 = D_{33}^{12} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{14} \end{cases} \qquad \begin{cases} b_4 = D_{33}^{15} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{17} \\ b'_4 = D_{33}^{15} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{17} \end{cases}$$

$$\begin{cases} b_5 = D_{33}^{16} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{18} \\ b'_5 = D_{33}^{16} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{18} \end{cases} \qquad \begin{cases} b_6 = D_{33}^{56} + e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{58} \\ b'_6 = D_{33}^{56} - e^{jk\frac{t_3}{2}} D_{33}^{58} \end{cases}$$

Tableau (2.2.3) : *Coefficients des blocs de la matrice dynamique (β-GaS)*

Les blocs Δ_2 et Δ_2' déterminent les 8 modes A et B polarisés suivant l'axe C , dont un mode acoustique longitudinal, et les blocs Δ_1 et Δ_1' se rapportent aux huit modes E, dont un mode acoustique transversal.

B - MODÈLE D'INTERACTIONS NON COULOMBIENNES DANS β-GaS

B-1 PRESENTATION DU MODELE. PARAMETRES INDEPENDANTS

Le caractère bidimensionnel du réseau cristallin suggère de considérer les interactions suivantes :

- à l'intérieur d'une couche : interactions de nature à priori quelconque, entre toutes paires d'atomes.
- entre couches : interactions limitées aux atomes de soufre (paires $S_2 - S_3$, $S_1 - S_4$).

Les forces coulombiennes à longue portée posant des problèmes de convergence en centre de zone [11] , elles doivent être exclues d'un tel modèle.

La propagation suivant l'axe sénaire peut aisément être étudiée en introduisant les paramètres suivants :

- interactions intercouches (sommations entre couches adjacentes) :

$$\varphi_{14} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$$

$$\psi_{14} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$$

- interactions intracouches (sommations à l'intérieur d'une couche) :

$$\varphi_{11} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \psi_{11} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{12} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \qquad \psi_{12} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{15} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 5 \end{pmatrix} \qquad \psi_{15} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{16} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 6 \end{pmatrix} \qquad \psi_{16} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 1 & 6 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{55} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 5 & 5 \end{pmatrix} \qquad \psi_{55} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 5 & 5 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{56} = \sum_{\ell} \phi_{33} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 5 & 6 \end{pmatrix} \qquad \psi_{56} = \sum_{\ell} \phi_{11} \begin{pmatrix} 0 & \ell \\ 5 & 6 \end{pmatrix}$$

La matrice dynamique ($\vec{k} \,//\, C$) s'écrit alors simplement (m_1 et m_2 sont respectivement les masses des atomes de soufre et de gallium) :

$$D^{13} = D^{17} = D^{18} = D^{57} = D^{58} = 0$$

$$D^{11} = \frac{1}{m_1} \begin{bmatrix} \psi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{11} \end{bmatrix} \qquad D^{12} = \frac{1}{m_1} \begin{bmatrix} \psi_{12} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{12} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{12} \end{bmatrix} \qquad D^{14} = \frac{e^{-jkt_3}}{m_1} \begin{bmatrix} \psi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{14} \end{bmatrix}$$

$$D^{15} = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \begin{bmatrix} \psi_{15} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{15} \end{bmatrix} \qquad D^{16} = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \begin{bmatrix} \psi_{16} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{16} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{16} \end{bmatrix}$$

$$D^{55} = \frac{1}{m_2}\begin{bmatrix} \psi_{55} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{55} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{55} \end{bmatrix} \quad D^{56} = \frac{1}{m_2}\begin{bmatrix} \psi_{56} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{56} & 0 \\ 0 & 0 & \varphi_{56} \end{bmatrix}$$

D'autre part, les paramètres de couplage φ et ψ sont liés par les relations d'invariance par translation (formule (1.2.15)) :

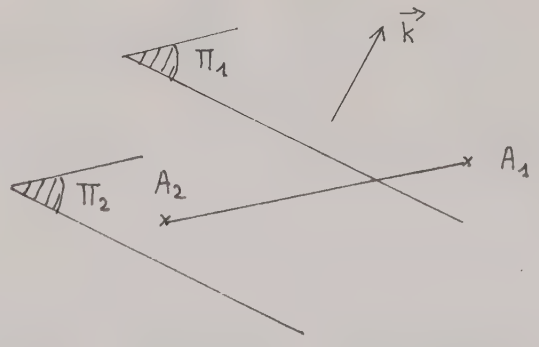
$$\begin{cases} \psi_{11} + \psi_{12} + \psi_{14} + \psi_{15} + \psi_{16} = 0 \\ \psi_{15} + \psi_{16} + \psi_{55} + \psi_{56} = 0 \\ \varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{15} + \varphi_{16} = 0 \\ \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{55} + \varphi_{56} = 0 \end{cases}$$

Finalement, *dix paramètres seulement sont indépendants* :

- deux rendent compte de la liaison interfeuillets : φ_{14} et ψ_{14}
- huit se rapportent aux liaisons intrafeuillets : φ_{12} , φ_{15} , φ_{16} , φ_{56} , ψ_{12} , ψ_{15} , ψ_{16} , ψ_{56} .

Il est intéressant de dégager la signification physique de ces paramètres.

D'une manière générale, considérons deux plans parallèles Π_1 et Π_2 d'atomes équivalents dans un cristal donné, et une onde se propageant perpendiculairement à ces plans.



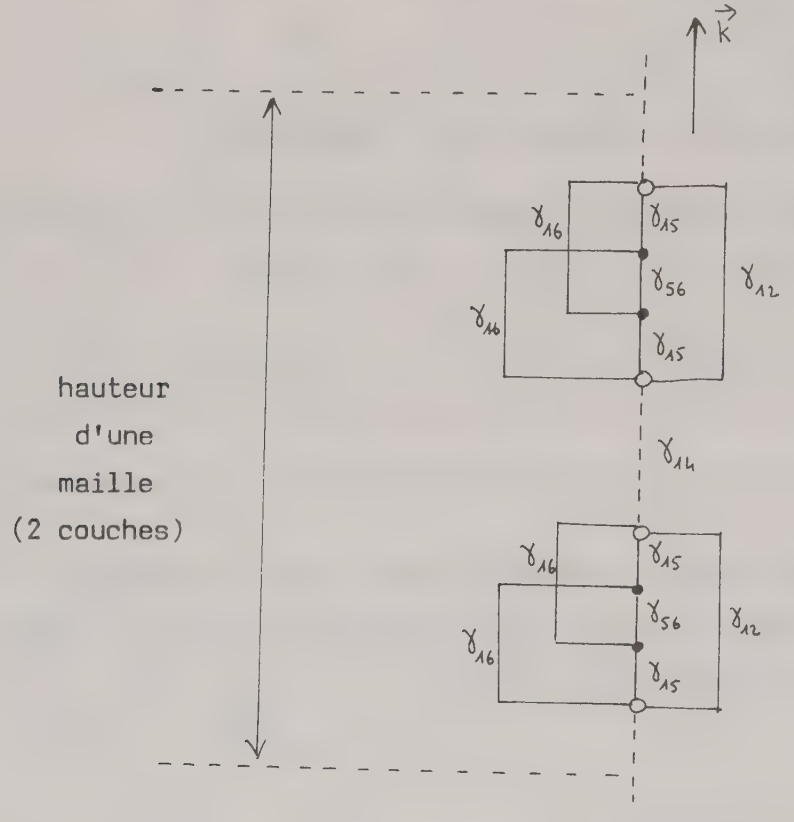
Dans un même plan Π, les atomes vibrent alors en phase, et avec une même amplitude, si bien que le plan Π tout entier se meut "sans déformation".

Dans ces conditions, on conçoit aisément que la grandeur physique rendant compte de l'interaction entre Π_1 et Π_2 soit la *somme* des paramètres

de couplage entre paires d'atomes $A_1 - A_2$ de Π_1 et Π_2. Si le cristal tout entier peut être constitué de tels plans Π d'atomes équivalents, alors le cristal est assimilable à une chaîne linéaire se déroulant dans la direction de propagation.

Tel est le cas pour β-GaS, avec $\vec{k} \parallel C$. Les plans monoatomiques de soufre et de gallium interagissent suivant un modèle de chaîne linéaire perpendiculaire au plan des feuillets, où les raideurs interplans sont les paramètres φ(compression) et ψ (cisaillement).

Le schéma de la chaîne est le suivant (où γ représente φ ou ψ) :



B-2 MATRICE DYNAMIQUE ($\vec{k} // C$), PULSATIONS PRINCIPALES, CONSTANTES ELASTIQUES C_{33} et C_{44}

Les quatre blocs de la matrice dynamique (voir A) peuvent maintenant être explicités.

En désignant par γ les paramètres φ ou ψ , les blocs Δ_1 et Δ_2 d'une part, Δ_1' et Δ_2' d'autre part, s'écrivent exactement de la même manière.

Avec $\gamma = \psi$ pour Δ_1 et Δ_1' , $\gamma = \varphi$ pour Δ_2 et Δ_2' , il vient :

$$\Delta_{1,2} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+\gamma_{14}+\gamma_{15}+\gamma_{16}\right] & \frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+e^{-jk\frac{t_3}{2}}\gamma_{14}\right] & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} \\ \frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+e^{jk\frac{t_3}{2}}\gamma_{14}\right] & -\frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+\gamma_{14}+\gamma_{15}+\gamma_{16}\right] & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} \\ \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & -\frac{1}{m_2}\left[\gamma_{15}+\gamma_{16}+\gamma_{56}\right] & \frac{1}{m_2}\gamma_{56} \\ \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{m_2}\gamma_{56} & -\frac{1}{m_2}\left[\gamma_{15}+\gamma_{16}+\gamma_{56}\right] \end{bmatrix}$$

$$\Delta'_{1,2} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+\gamma_{14}+\gamma_{15}+\gamma_{16}\right] & \frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}-e^{-jk\frac{t_3}{2}}\gamma_{14}\right] & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} \\ \frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}-e^{jk\frac{t_3}{2}}\gamma_{14}\right] & -\frac{1}{m_1}\left[\gamma_{12}+\gamma_{14}+\gamma_{15}+\gamma_{16}\right] & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} \\ \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & -\frac{1}{m_2}\left[\gamma_{15}+\gamma_{16}+\gamma_{56}\right] & \frac{1}{m_2}\gamma_{56} \\ \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{16} & \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}}\gamma_{15} & \frac{1}{m_2}\gamma_{56} & -\frac{1}{m_2}\left[\gamma_{15}+\gamma_{16}+\gamma_{56}\right] \end{bmatrix}$$

Les pulsations principales (centre de zone) peuvent facilement être calculées. Les expressions sont données tableau (2.2.4).

BLOCS Δ_1 et Δ_2 :

$$(E_{1u}^{(2)}, A_{2u}^{(2)}) \; : \quad \omega_1^2 = -\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\left(\gamma_{15}+\gamma_{16}\right)$$

$$(E_{1g}, A_{1g}) \; : \quad \omega_{2\pm}^2 = \frac{1}{2}\left[-\frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2(\gamma_{12}+\gamma_{14})}{m_1} - \frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{56}}{m_2} \pm \sqrt{\left[\frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2(\gamma_{12}+\gamma_{14})}{m_1} - \frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{56}}{m_2}\right]^2 + \frac{4(\gamma_{15}-\gamma_{16})^2}{m_1 m_2}} \right]$$

avec : si $(-\gamma_{15}) > (-\gamma_{16})$:

$$\left| \begin{array}{l} \omega_{2+} = \omega\,(E_{1g}^{(2)}, A_{1g}^{(2)}) \\ \omega_{2-} = \omega\,(E_{1g}^{(1)}, A_{1g}^{(1)}) \end{array} \right.$$

BLOCS Δ_1' et Δ_2' :

$$(E_{2u}, B_{1u}) : \quad \omega_{3\pm}^2 = \frac{1}{2}\left[-\frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{12}}{m_1} - \frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{56}}{m_2} \pm \sqrt{\left[\frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{12}}{m_1} - \frac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{56}}{m_2}\right]^2 + \frac{4(\gamma_{15}-\gamma_{16})^2}{m_1 m_2}} \right]$$

avec : si $(-\gamma_{15}) > (-\gamma_{16})$:

$$\left| \begin{array}{l} \omega_{3+} = \omega\,(E_{2u}^{(2)}, B_{1u}^{(2)}) \\ \omega_{3-} = \omega\,(E_{2u}^{(1)}, B_{1u}^{(1)}) \end{array} \right.$$

$$(E_{2g}, B_{2g}) : \quad \omega_{4\pm}^2 = \frac{1}{2}\left[-\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)(\gamma_{15}+\gamma_{16}) - \frac{2\gamma_{14}}{m_1} \pm \sqrt{\left[\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)(\gamma_{15}+\gamma_{16}) + 2\frac{\gamma_{14}}{m_1}\right]^2 - \frac{8\gamma_{14}(\gamma_{15}+\gamma_{16})}{m_1 m_2}} \right]$$

avec :

$$\left| \begin{array}{l} \omega_{4+} = \omega\,(E_{2g}^{(2)}, B_{2g}^{(2)}) \\ \omega_{4-} = \omega\,(E_{2g}^{(1)}, B_{2g}^{(1)}) \end{array} \right.$$

(mode "à couches rigides" , nul si $\gamma_{14} = 0$)

Tableau (2.2.4) : Pulsations principales de β-GaS

Les constantes élastiques C_{33} et C_{44} (blocs Δ_2 et Δ_1) sont calculées de la manière suivante :

Soit Δ un bloc (de dimension 4) déterminant trois modes optiques de pulsations principales ω_1 , ω_2 , ω_3 , et un mode acoustique de constante élastique C.

Pour tout $|\vec{k}|$: $\det[\Delta - \omega^2 I] = \omega^8 + x(k)\,\omega^6 + y(k)\,\omega^4 + z(k)\,\omega^2 + \det\Delta$

En dérivant deux fois par rapport à $|\vec{k}|$, et avec $(\det\Delta)(k=o) = 0$, il vient :

$$2\,z(0)\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_o^2 + (\det\Delta)''_o = 0$$

Si ρ est la masse volumique du cristal, C est donné par : $C = \rho\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_o^2$.

Avec $z(o) = -\omega_1^2\,\omega_2^2\,\omega_3^2$, on trouve finalement :

$$C = \frac{\rho}{2}\,\frac{(\det\Delta)''_o}{\omega_1^2\,\omega_2^2\,\omega_3^2}$$

Appliquée aux blocs Δ_1 et Δ_2 , cette formule donne ($\gamma = \varphi$ pour C_{33} , $\gamma = \psi$ pour C_{44}).

$$C_{\substack{33\\44}} = \frac{\hbar\sqrt{3}}{3a^2}\,\frac{(-\gamma_{14})}{1 + \gamma_{14}\,\dfrac{\gamma_{15}+\gamma_{16}+2\gamma_{56}}{(\gamma_{15}+\gamma_{16})(\gamma_{12}+\gamma_{56}) + 2\gamma_{15}\gamma_{16} + 2\gamma_{12}\gamma_{56}}} \qquad (2.2.13)$$

B-3 DISCUSSION SUR LES EXPRESSIONS LITTERALES DE C_{33} ET C_{44}

Les constantes élastiques C_{33} et C_{44} sont de la forme :

$$C = \frac{h\sqrt{3}}{3a^2} \frac{(-\gamma)}{1 + \frac{(-\gamma)}{\Gamma}} \qquad (2.2.15)$$

où Γ ne dépend que des liaisons intrafeuillets. Cette formule, par ailleurs remarquablement simple, est d'autant plus intéressante que Γ représente exactement la raideur (en compression pour C_{33} et en cisaillement pour C_{44}) d'une couche isolée.

Pour démontrer ce résultat, appliquons une force extérieure $\vec{F} = (F_x, F_y, F_z)$ sur chaque atome S_1 d'une couche donnée $\mathcal{C}$, et une force $-\vec{F}$ sur chaque atome S_2 de cette même couche. Les déplacements des atomes S_1 et S_2 sont respectivement (u_1, v_1, w_1) et (u_2, v_2, w_2). Si l'on impose à tous les atomes du cristal n'appartenant pas à $\mathcal{C}$ des déplacements (u_1, v_1, w_1) ou (u_2, v_2, w_2), selon que ces atomes se trouvent "du côté" de S_1 ou S_2, la déformation $(u_1 - u_2, v_1 - v_2, w_1 - w_2)$ de la couche $\mathcal{C}$ ne dépend que des liaisons intrafeuillets.

En posant :

$$\left|\begin{array}{lll} \alpha_1 = u_1 - u_2 & \beta_1 = v_1 - v_2 & \gamma_1 = w_1 - w_2 \\ \alpha_5 = u_5 - u_2 & \beta_5 = v_5 - v_2 & \gamma_5 = w_5 - w_2 \\ \alpha_6 = u_6 - u_2 & \beta_6 = v_6 - v_2 & \gamma_6 = w_6 - w_2 \end{array}\right.$$

les déplacements des atomes de la couche $\mathcal{C}$, par rapport à S_2, sont donnés par :

$$\left|\begin{array}{llll} -(\psi_{12}+\psi_{15}+\psi_{16})\alpha_1 & +\psi_{15}\alpha_5 & +\psi_{16}\alpha_6 & = F_x \\ \psi_{15}\alpha_1 & -(\psi_{15}+\psi_{16}+\psi_{56})\alpha_5 & +\psi_{56}\alpha_6 & = 0 \\ \psi_{16}\alpha_1 & \psi_{56}\alpha_5 & -(\psi_{15}+\psi_{16}+\psi_{56})\alpha_6 & = 0 \end{array}\right.$$

$$\left|\begin{array}{lll} -(\psi_{12}+\psi_{15}+\psi_{16})\beta_1 + \psi_{15}\beta_5 + \psi_{16}\beta_6 = F_y \\ \psi_{15}\beta_1 - (\psi_{15}+\psi_{16}+\psi_{56})\beta_5 + \psi_{56}\beta_6 = 0 \\ \psi_{16}\beta_1 + \psi_{56}\beta_5 - (\psi_{15}+\psi_{16}+\psi_{56})\beta_6 = 0 \end{array}\right.$$

$$\left|\begin{array}{lll} -(\varphi_{12}+\varphi_{15}+\varphi_{16})\gamma_1 + \varphi_{15}\gamma_5 + \varphi_{16}\gamma_6 = F_z \\ \varphi_{15}\gamma_1 - (\varphi_{15}+\varphi_{16}+\varphi_{56})\gamma_5 + \varphi_{56}\gamma_6 = 0 \\ \varphi_{16}\gamma_1 + \varphi_{56}\gamma_5 - (\varphi_{15}+\varphi_{16}+\varphi_{56})\gamma_6 = 0 \end{array}\right.$$

d'où l'on déduit :

$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{//} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \\ \gamma_1 \end{pmatrix}$$

avec

$$\left|\begin{array}{l} \Gamma_\perp = -\dfrac{(\psi_{15}+\psi_{16})(\psi_{12}+\psi_{56}) + 2\,\psi_{12}\,\psi_{56} + 2\,\psi_{15}\,\psi_{16}}{\psi_{15}+\psi_{16}+2\,\psi_{56}} \\ \Gamma_{//} = -\dfrac{(\varphi_{15}+\varphi_{16})(\varphi_{12}+\varphi_{56}) + 2\,\varphi_{12}\,\varphi_{56} + \varphi_{15}\,\varphi_{16}}{\varphi_{15}+\varphi_{16}+2\,\varphi_{56}} \end{array}\right. \qquad (2.2.16)$$

Ainsi, les liaisons intrafeuillets ne contribuent à C_{33} et C_{44} que par les raideurs des couches $\Gamma_{//}$ et $\Gamma_\perp$.

Notons que la formule simplifiée

$$C = \frac{h\sqrt{3}}{3a^2}\,(-\gamma) \qquad (2.2.17)$$

correspondant à l'hypothèse des couches rigides ($\Gamma_{//}$ et $\Gamma_\perp$ infinis) avait déjà été publiée [12] .

C - EXTENSION A ε-GaSe ET γ-InSe

C-1 STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU RESEAU DE ε-GaSe ($\vec{k} // C$)

La maille élémentaire (hexagonale) de la structure ε est représentée figure (2.2.3). Elle contient l'épaisseur de deux feuillets, qui se déduisent l'un de l'autre par simple translation.

Le groupe d'espace du cristal, D^1_{3h}, est celui d'une couche isolée. Avec les notations employées en A, il peut s'écrire :

$$D^1_{3h} = T\ (C_{3v} + \{\sigma_{xy}|\tfrac{t_3}{2}\}\, C_{3v})$$

Si $\vec{k}$ est un vecteur d'onde parallèle à l'axe sénaire (axe Z), le "petit groupe" $G_{\vec{k}}$ est $T\,C_{3v}$, alors que les opérateurs de $T\ \{\sigma_{xy}|\tfrac{t_3}{2}\}C_{3v}$ changent $\vec{k}$ en $-\vec{k}$.

Les relations de symétrie de la matrice dynamique s'en déduisent facilement. Deux cas seulement doivent être étudiés :

(1) $\varphi \in T\,C_{3v}$ alors : $\varphi = \{r/t_p\}$, où t_p est une translation primitive. De même que pour β-GaS, on $f_\varphi = Id$.

La fonction g_φ est définie par :

- pour $\varphi = \{1|t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz}\, R_6^2|t_p\}$: $R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p$, $\forall\alpha$

- pour $\varphi = \{R_6^2|t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz}|t_p\}$:

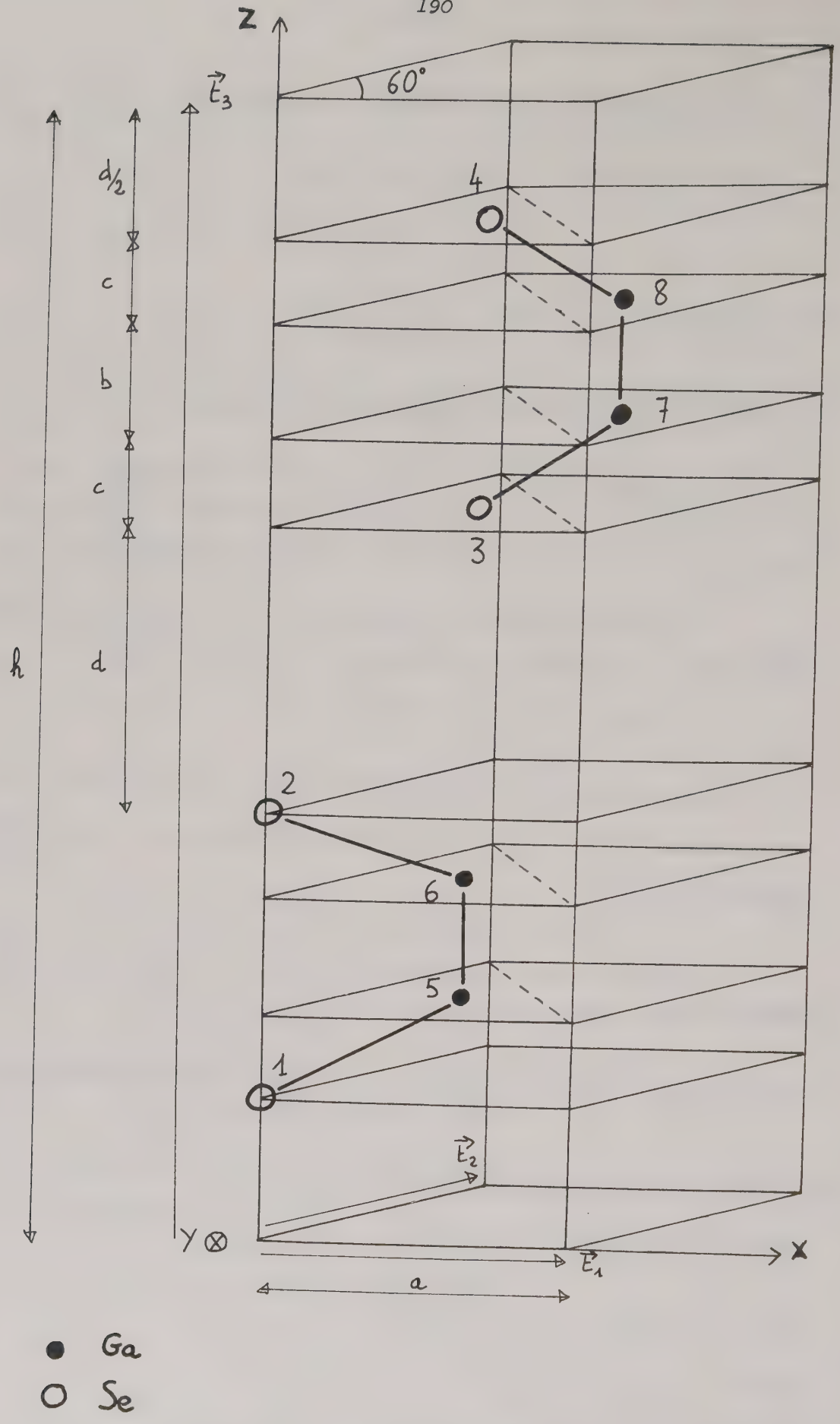


fig. (2.2.3) : MAILLE ELEMENTAIRE DE ε-GaSe

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4, 5, 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_1 \\ \alpha = 7, 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - 2\,t_1 \end{cases}$$

- pour $\varphi = \{R_6^4 | t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{yz}\, R_6^4 | t_p\}$:

$$\begin{cases} \alpha = 1, 2 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3, 4, 5, 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_2 \\ \alpha = 7, 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - 2\,t_2 \end{cases}$$

Ces relations conduisent à des matrices $D^{\alpha\beta}$ diagonales, de la forme :

$$D^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} D_{11}^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11}^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33}^{\alpha\beta} \end{bmatrix} \qquad \text{pour tout } \alpha \text{ et tout } \beta$$

(2) $\varphi \in T\ \{\sigma_{xy} | \frac{t_3}{2}\}\ C_{3v}$

f_φ est définie par (2.2.5) :

$$\begin{cases} f_\varphi(1) = 2 \\ f_\varphi(3) = 4 \end{cases} \qquad \begin{cases} f_\varphi(5) = 6 \\ f_\varphi(7) = 8 \end{cases} \qquad \text{avec } f_\varphi^2 = \mathrm{Id}$$

g_φ est donnée par :

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy} | \frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\, \sigma_{yz}\, R_6^2 | \frac{t_3}{2} + t_p\}$

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1,\ 2,\ 5,\ 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 3,\ 4,\ 7,\ 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_3 \end{array}\right.$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}\ R_6^2 | \frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\ \sigma_{yz} | \frac{t_3}{2} + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1,\ 2 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 5,\ 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_1 \\ \alpha = 3,\ 4 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_1 - t_3 \\ \alpha = 7,\ 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - 2\,t_1 - t_3 \end{array}\right.$$

- pour $\varphi = \{\sigma_{xy}\ R_6^4 | \frac{t_3}{2} + t_p\}$ et $\varphi = \{\sigma_{xy}\ \sigma_{yz}\ R_6^4 | \frac{t_3}{2} + t_p\}$:

$$\left|\begin{array}{ll} \alpha = 1,\ 2 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p \\ \alpha = 5,\ 6 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_2 \\ \alpha = 3,\ 4 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - t_2 - t_3 \\ \alpha = 7,\ 8 & \Rightarrow \quad R_{g_\varphi}(\alpha) = t_p - 2\,t_2 - t_3 \end{array}\right.$$

Les relations qui s'en déduisent sont identiques à celles démontrées pour β-GaS (relations (2.2.6)) :

$$D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \overline{D}^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)}(\vec{k}) \quad \text{si} \quad \alpha,\beta = 1,2,5,6 \quad \text{ou} \quad \alpha,\beta = 3,4,7,8$$

$$D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = e^{-j k t_3}\, \overline{D}^{f_\varphi(\alpha) f_\varphi(\beta)}(\vec{k}) \quad \text{si} \quad \alpha = 1,2,5,6 \quad \text{et} \quad \beta = 3,4,7,8$$

Finalement, la matrice dynamique a la forme donnée tableau (2.2.5). Elle est formée de 20 matrices 3x3 $D^{\alpha\beta}$ indépendantes.

$$
D = \begin{bmatrix}
D^{11} & D^{12} & D^{13} & D^{14} & D^{15} & D^{16} & D^{17} & D^{18} \\
\bar{D}^{12} & D^{11} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{14} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{13} & \bar{D}^{16} & \bar{D}^{15} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{18} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{17} \\
\bar{D}^{13} & e^{jkt_3}D^{14} & D^{33} & D^{34} & D^{35} & D^{36} & D^{37} & D^{38} \\
\bar{D}^{14} & e^{jkt_3}D^{13} & \bar{D}^{34} & D^{33} & e^{jkt_3}\bar{D}^{36} & e^{jkt_3}\bar{D}^{35} & \bar{D}^{38} & \bar{D}^{37} \\
\bar{D}^{15} & D^{16} & \bar{D}^{35} & e^{-jkt_3}D^{36} & D^{55} & D^{56} & D^{57} & D^{58} \\
\bar{D}^{16} & D^{15} & \bar{D}^{36} & e^{-jkt_3}D^{35} & \bar{D}^{56} & D^{55} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{58} & e^{-jkt_3}\bar{D}^{57} \\
\bar{D}^{17} & e^{jkt_3}D^{18} & \bar{D}^{37} & D^{38} & \bar{D}^{57} & e^{jkt_3}D^{58} & D^{77} & D^{78} \\
\bar{D}^{18} & e^{jkt_3}D^{17} & \bar{D}^{38} & D^{37} & \bar{D}^{58} & e^{jkt_3}D^{57} & \bar{D}^{78} & D^{77}
\end{bmatrix}
$$

Tableau (2.2.5) : matrice dynamique de ε-GaSe , pour $\vec{k} \parallel C$

Sa bloc-diagonalisation s'effectue aisément. Le groupe ponctuel du "petit groupe" $G_{\vec{k}} = TC_{3v}$ possède trois classes de conjugaison :

$$\left| \begin{array}{l} K_1 = \{Id\} \\ K_2 = \{\sigma_{yz} \ , \ \sigma_{yz} R_3 \ , \ \sigma_{yz} R_3^2\} \\ K_3 = \{R_3 \ , \ R_3^2\} \end{array} \right.$$

d'où trois représentations irréductibles :

- deux sont de degré 1 :

$$\rho_1 (R_3) = 1 \qquad \rho_1 (\sigma_{yz}) = 1$$

$$\rho_2 (R_3) = 1 \qquad \rho_2 (\sigma_{yz}) = -1$$

- une est de degré 2 :

$$\psi_1 (R_3) = \begin{pmatrix} e^{\frac{2j\pi}{3}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{-2j\pi}{3}} \end{pmatrix} \qquad \psi_1 (\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

D'où la table des caractères :

	K_1	K_2	K_3
χ_{ρ_1}	1	1	1
χ_{ρ_2}	1	-1	1
χ_{ψ_1}	2	0	-1

Tous calculs faits, la multiplicité de chacune de ces représentations dans les matrices $S(\varphi, \vec{k})$ est :

	ρ_1	ρ_2	ψ_1
m_i	8	0	8

Les vecteurs propres se séparent en trois groupes de huit vecteurs :

- Groupe 1 : $v_\beta^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e_1^\beta - j e_2^\beta \right]$ $\beta = 1$ à 8

- Groupe 2 : $v_\beta^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e_1^\beta + j e_2^\beta \right]$ $\beta = 1$ à 8

- Groupe 3 : $v_\beta^3 = e_3^\beta$ $\beta = 1$ à 8

La matrice dynamique s'écrit donc sous la forme de trois blocs de dimension 8 :

$$\Delta = \begin{bmatrix} \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 \end{bmatrix}$$

où les blocs Δ_i sont formellement identiques à la matrice donnée tableau (2.2.5) (indices 11 pour Δ_1 , 33 pour Δ_2).

Les seize déplacements propres, très comparables à ceux de β-GaS, sont répertoriés tableau (2.2.6).

La symétrie du polytype ε est moindre que celle du polytype β. En particulier, il n'y a aucune opération du groupe d'espace du cristal amenant les deux feuillets d'une même maille en coïncidence : les atomes (1-3), (2-4), (5-7), (6-8) ne sont pas équivalents.

Au niveau des liaisons intracouches, ce fait se traduit par la non équivalence des interactions 2-6 et 4-8, 2-5 et 4-7, etc.

D'une manière générale, dans la mesure où l'interaction entre deux

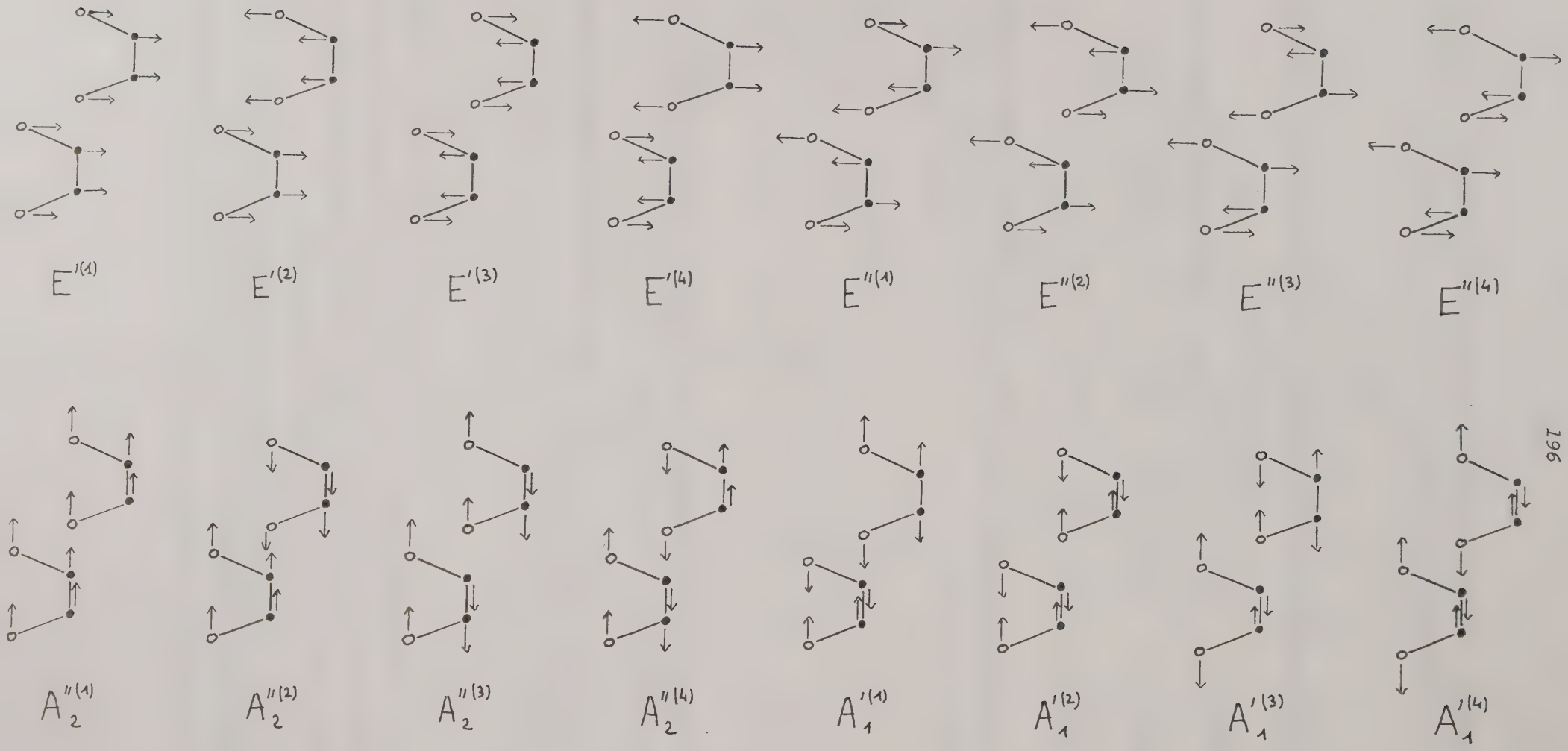
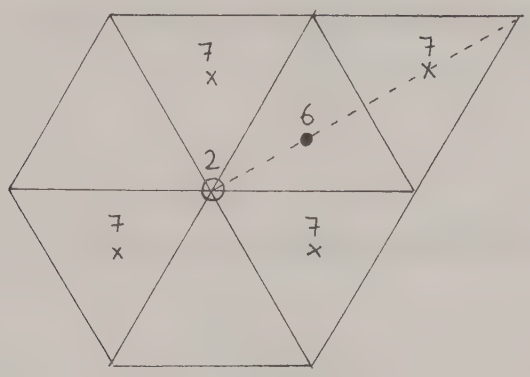
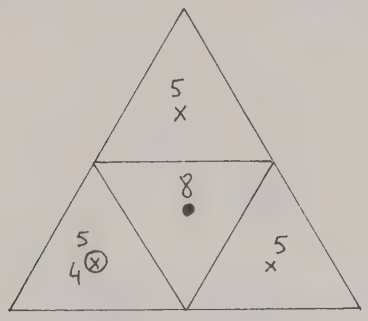


Tableau (2.2.6) : *Modes vibratoires propres de ε-GaSe*

atomes dépend des positions de tous les autres atomes du cristal, on comprend pourquoi les liaisons 2-6 et 4-8, par exemple, ne sont pas équivalentes. En effet, en projection sur le plan basal, l'environnement en atomes 7 des atomes 2-6 est le suivant :



alors que l'environnement en atomes 5 (couche supérieure) de la liaison 4-8 est :



Cependant, étant donné la faiblesse de la liaison interfeuillets, essentiellement assurée par les atomes de sélénium 2 et 3 (1 et 4), il est clair que la position des atomes de gallium 7 doit peu influer sur la liaison 2-6. Par ailleurs, Depeursinge et Baldereschi [9] ont étudié la configuration électronique d'une maille élémentaire de β-GaSe et ont montré que la conséquence principale de la non équivalence des deux feuillets est l'existence d'un transfert de charge entre couches adjacentes, créant ainsi une faible liaison ionique interfeuillets.

Dans le cadre de notre étude, on pourra donc supposer avec une bonne approximation que les deux feuillets sont identiques, ce qui revient, dans les calculs, à assimiler la structure ε à la structure β. Les formules du tableau (2.2.4), donnant les pulsations principales du polytype β, et les formules (2.2.13), donnant les constantes élastiques C_{33} et C_{44}, seront donc appliquées dans la suite à ε-GaSe.

C-2 STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU RESEAU DE γ-InSe ($\vec{k} // C$)

Le groupe d'espace du polytype γ est C_{3v}^5 , et la maille élémentaire (rhomboédrique) a l'épaisseur d'un seul feuillet (figure (2.2.4)).

La matrice dynamique ($\vec{k} // C$) possède les seules symétries suivantes : de même que pour β-GaS et ε-GaSe, toutes les matrices 3x3 $D^{\alpha\beta}$ sont de la forme :

$$D^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} D_{11}^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11}^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33}^{\alpha\beta} \end{bmatrix}$$

Le "petit groupe" $G_{\vec{k}}$ est $T C_{3v}$, dont le groupe ponctuel C_{3v} possède trois représentations irréductibles. Avec les mêmes notations que ε-GaSe, leur multiplicité dans la décomposition des matrices $S(\varphi, \vec{k})$ est donnée par :

	ρ_1	ρ_2	ψ_1
m_i	4	0	4

On obtient trois groupes de vecteurs propres :

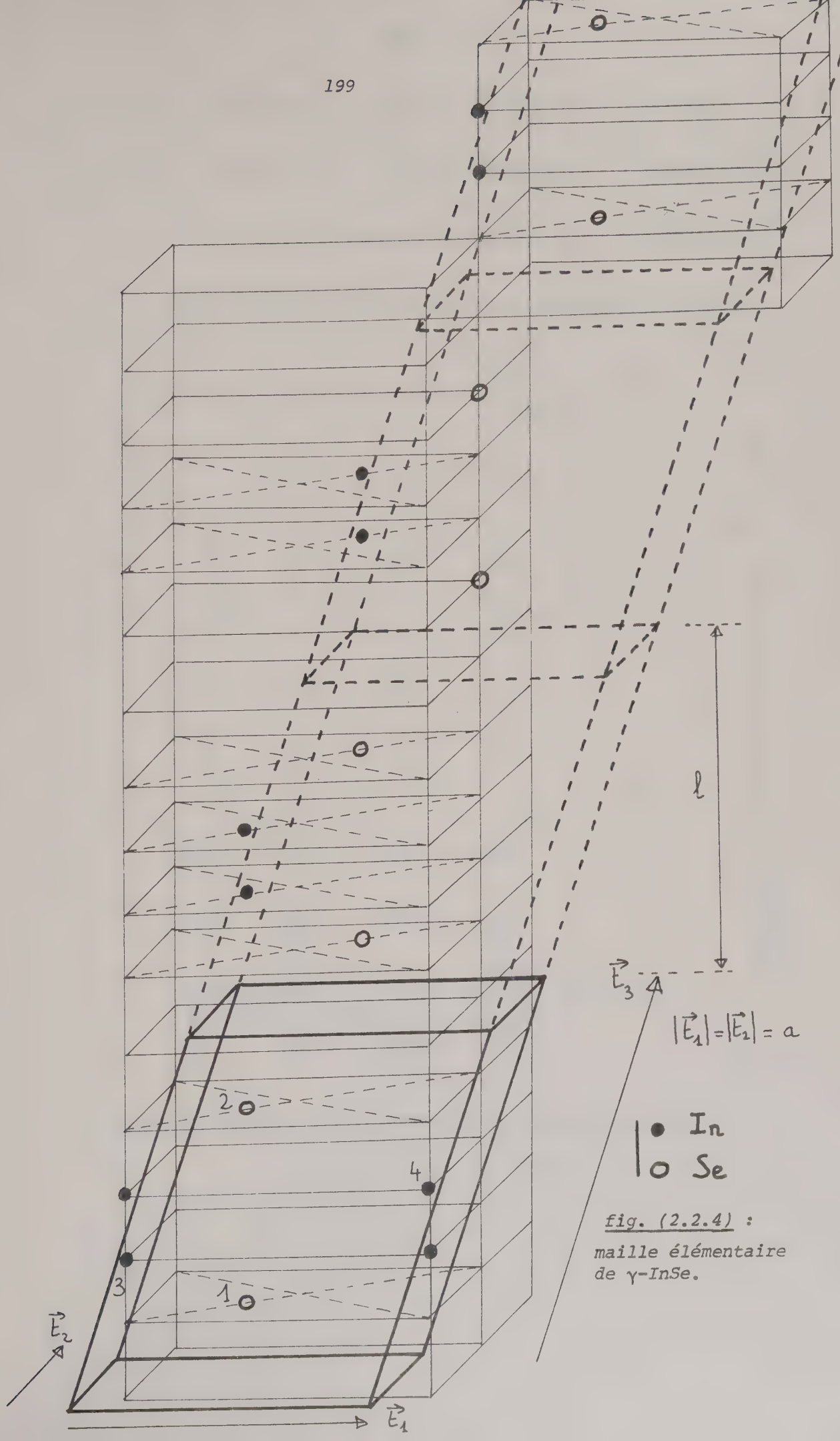


fig. (2.2.4) :
maille élémentaire de γ-InSe.

- Groupe 1 : $v_\beta^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_1^\beta - j e_2^\beta)$ $\beta = 1$ à 4

- Groupe 2 : $v_\beta^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_1^\beta + j e_2^\beta)$ $\beta = 1$ à 4

- Groupe 3 : $v_\beta^3 = e_3^\beta$ $\beta = 1$ à 4

et la forme bloc-diagonale de la matrice dynamique est :

$$\Delta = \begin{bmatrix} \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_2 \end{bmatrix}$$

avec :

$$\Delta_1 = \begin{bmatrix} D_{11}^{11} & D_{11}^{12} & D_{11}^{13} & D_{11}^{14} \\ D_{11}^{-12} & D_{11}^{22} & D_{11}^{23} & D_{11}^{24} \\ D_{11}^{-13} & D_{11}^{-23} & D_{11}^{33} & D_{11}^{34} \\ D_{11}^{-14} & D_{11}^{-24} & D_{11}^{-34} & D_{11}^{44} \end{bmatrix}$$

$$\Delta_2 = \begin{bmatrix} D_{33}^{11} & D_{33}^{12} & D_{33}^{13} & D_{33}^{14} \\ D_{33}^{-12} & D_{33}^{22} & D_{33}^{23} & D_{33}^{24} \\ D_{33}^{-13} & D_{33}^{-23} & D_{33}^{33} & D_{33}^{34} \\ D_{33}^{-14} & D_{33}^{-24} & D_{33}^{-34} & D_{33}^{44} \end{bmatrix}$$

Les déplacements propres sont donnés tableau (2.2.7).

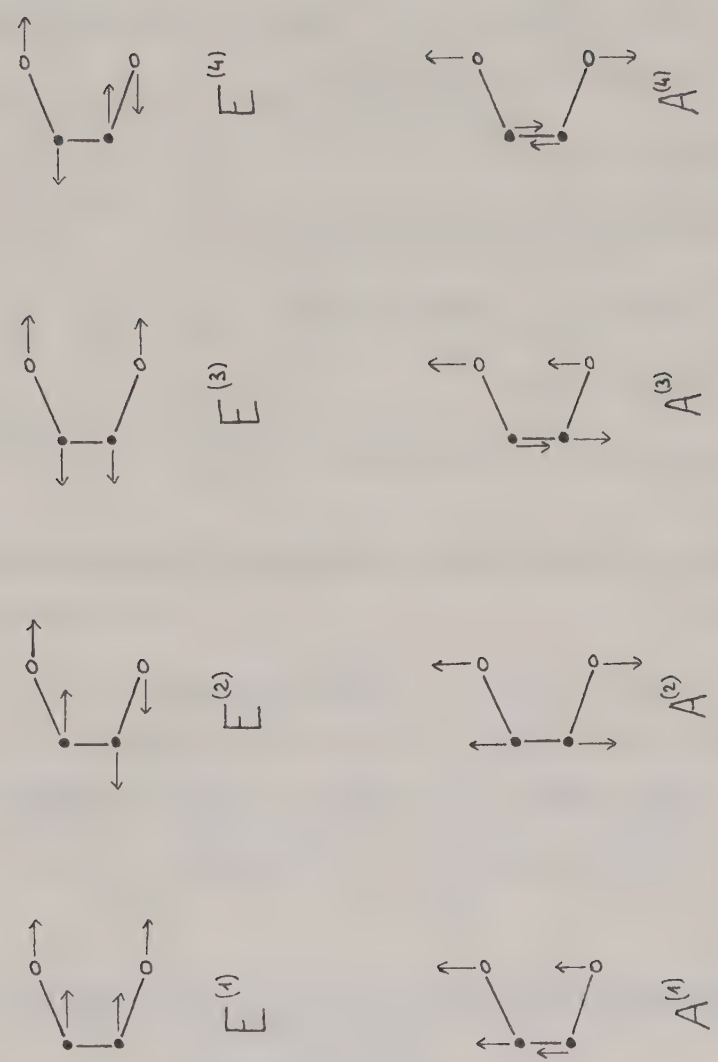


Tableau (2.2.7) : Modes vibratoires propres de γ-InSe

L'absence de plan de symétrie horizontal entraîne la non équivalence des atomes 1 et 2, 3 et 4. Les liaisons 1-3 et 2-4, 1-4 et 2-3, sont donc en toute rigueur différentes. Cependant, avec la même hypothèse que pour ε-GaSe, on les supposera peu affectées par les voisinages non identiques d'atomes de sélénium des couches adjacentes.

On considère les mêmes interactions que dans β-GaS . Malgré la différence de numérotation des atomes, on emploiera les mêmes notations pour les paramètres de couplage :

interactions 1-3 et 2-4	: γ_{15}
interactions 1-4 et 2-3	: γ_{16}
interaction 1-2 intracouche	: γ_{12}
interaction 3-4	: γ_{56}
interaction 1-2 intercouche	: γ_{14}

avec $\gamma = \varphi$ ou ψ suivant qu'il s'agit d'une raideur en compression ou en cisaillement.

Les blocs Δ_1 et Δ_2 de la matrice dynamique de γ - InSe sont alors identiques aux blocs Δ_1 et Δ_2 de la matrice dynamique de β-GaS, où m_1 et m_2 sont respectivement les masses des atomes de sélénium et d'indium, mais où $\frac{t_3}{2}$ doit être remplacé par l'épaisseur ℓ d'une couche (voir figure (2.2.4)).

Les constantes élastiques C_{33} et C_{44} s'écrivent alors :

$$C = \frac{2\ell\sqrt{3}}{3a^2} \quad \frac{(-\gamma_{14})}{1 + \frac{(-\gamma_{14})}{\Gamma}} \tag{2.2.18}$$

où Γ est donné par les formules (2.2.16).

D - CALCUL DES PARAMETRES DE COUPLAGE. DISCUSSION

D-1 POLYTYPES β ET ε : DISCUSSION GENERALE

Les paramètres de couplage γ (φ ou ψ) peuvent en principe être calculés à partir des fréquences expérimentales :

$$\sigma_1 = \frac{\omega_1}{2\pi c} \ , \ \sigma_2 = \frac{\omega_{2-}}{2\pi c} \ , \ \sigma_2' = \frac{\omega_{2+}}{2\pi c} \ , \ \sigma_4 = \frac{\omega_{4-}}{2\pi c}$$

où les pulsations ω sont données tableau (2.2.5), et de la constante élastique C (formule (2.2.15)).

La contribution des liaisons intrafeuillets à la constante élastique C est exactement :

$$x = \frac{(-\gamma_{14})}{\Gamma}$$

En posant :

(2.2.19)
$$\rho = \frac{m_2}{m_1} \qquad \varphi = \frac{x}{1+x}$$

$$S^2 = \frac{(1+\rho)\,\sigma_4^2\,[\sigma_1^2 - \sigma_4^2]}{\sigma_1^2 - (1+\rho)\sigma_4^2}$$

il vient :

(2.2.20)
$$(-\gamma_{14}) = 2\pi^2 c^2 m_1 S^2$$

$$(-\gamma_{56}) = \frac{2\pi^2 c^2 \rho m_1 \sigma_1^2}{1+\rho}\left[\varphi \frac{\sigma_2^2 \sigma_2'^2}{\sigma_1^2 S^2}(1+\rho) - 1\right]$$

$$(-\gamma_{12}) = 2\pi^2 c^2 m_1 S^2\left[\frac{\sigma_2^2 + \sigma_2'^2}{S^2} - \frac{\rho}{1+\rho}\frac{\sigma_1^2}{S^2} - \varphi \frac{\sigma_2^2 \sigma_2'^2}{S^4} - 1\right]$$

γ_{15} et γ_{16} sont solutions d'une équation du second degré du type :

$$u^2 - \Sigma u + \Pi = 0 \quad , \quad \text{avec} \begin{cases} \Sigma = \gamma_{15} + \gamma_{16} = -(2\pi c)^2 \dfrac{m_1 \rho}{1+\rho} \sigma_1^2 \\ \Pi = \gamma_{15}\gamma_{16} \end{cases}$$

dont le discriminant s'écrit simplement :

$$\Delta = -(2\pi c)^4 m_1 m_2 \sigma_2^2 \sigma_2'^2 \left[\rho \frac{\sigma_2^2}{S^2} - 1 \right] \left[\rho \frac{\sigma_2'^2}{S^2} - 1 \right]$$

L'existence de solutions réelles est donc liée à la condition remarquable :

$$\boxed{\frac{S^2}{\sigma_2'^2} \leq \xi \leq \frac{S^2}{\sigma_2^2}} \qquad (2.2.21)$$

D'autre part, ξ est relié à la constante élastique C :

en posant : $$A = \frac{\sqrt{3}\, a^2}{2\pi^2 c^2 m_1 h} \qquad (2.2.22)$$

il vient : $$\xi = 1 - \frac{AC}{S^2} \qquad (2.2.23)$$

La condition (2.2.21) est donc un encadrement de C, à partir des fréquences principales :

$$\boxed{\frac{S^2}{A}\left(1 - \frac{S^2}{\sigma_2^2}\right) \leq C \leq \frac{S^2}{A}\left(1 - \frac{S^2}{\sigma_2'^2}\right)} \qquad (2.2.24)$$

La constante élastique C a par ailleurs été mesurée. Compte tenu des incertitudes expérimentales, on peut écrire :

$$\boxed{C_m \leq C \leq C_M} \qquad (2.2.25)$$

L'existence de γ_{15} et γ_{16} est donc liée à la compatibilité des encadrements (2.2.24) et (2.2.25). Il est intéressant de remarquer que ces conditions conduisent également à un encadrement de la contribution x des liaisons intrafeuillets à la constante élastique C. Ce point est étudié numériquement dans la suite.

D-2 CAS de β-GaS

Les fréquences principales de β-GaS ont été plusieurs fois rapportées dans la littérature. Il n'y a pas lieu ici d'en faire une étude comparative : un tableau récapitulatif des résultats publiés jusqu'à présent étant par ailleurs donné en [8] . Le tableau (2.2.8) rapporte les fréquences connues à l'heure actuelle, et utilisées dans la suite. On peut considérer sur ces valeurs les incertitudes suivantes :

(2.2.26)

Raman	:	$\Delta\sigma = 0{,}2\ cm^{-1}$
infrarouge	:	$\Delta\sigma = 0{,}5\ cm^{-1}$
neutrons	:	$\Delta\sigma = 2\ cm^{-1}$

Les paramètres de maille a et h sont rapportés en [8] :

$$a = 3{,}592\ \text{Å} \qquad h = 15{,}465\ \text{Å}$$

et les masses molaires des atomes de soufre et de gallium sont respectivement : $M_1 = 32{,}06$ g $\quad M_2 = 69{,}735$ g

1) Modes A et B, constante élastique C_{33}

Avec les incertitudes (2.2.26), les fréquences σ_1, σ_2 , σ_2' , σ_4 sont données tableau (2.2.8) :

$$\sigma_1 = 318\ cm^{-1} \qquad \sigma_2 = 188\ cm^{-1}$$

$$\sigma_4 = 43\ cm^{-1} \qquad \sigma_2' = 360\ cm^{-1}$$

Mode	$B_{2g}^{(1)}$	$B_{1u}^{(1)}$	$A_{1g}^{(1)}$	$A_{2u}^{(2)}$	$B_{2g}^{(2)}$	$B_{1u}^{(2)}$	$A_{1g}^{(2)}$
σ (cm^{-1})	43	-	188	LO : 335 TO : 318	-	-	360

Mode	$E_{2g}^{(2)}$	$E_{2g}^{(1)}$	$E_{2u}^{(1)}$	$E_{2u}^{(2)}$	$E_{1g}^{(1)}$	$E_{1g}^{(2)}$	$E_{1u}^{(2)}$
σ (cm^{-1})	295,6	23	70,7	-	74	291,6	LO : 359 TO : 294

Tableau (2.2.8) : *fréquences principales de β-GaS*

Les modes E_{1g} , E_{2g} , A_{1g} sont actifs en Raman ,
E_{1u} , E_{2u} et A_{2u} sont actifs en infrarouge ,
B_{1u} et B_{2g} sont silencieux.

On en déduit un encadrement de S (formule (2.2.19)) :

$$S_m^2 \leqslant S^2 \leqslant S_M^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} S_m^2 = 5540{,}5 \text{ cm}^{-2} & (\sigma_1 = 318{,}5 \text{ cm}^{-1}, \sigma_4 = 41 \text{ cm}^{-1}) \\ S_M^2 = 6729{,}7 \text{ cm}^{-2} & (\sigma_1 = 317{,}5 \text{ cm}^{-1}, \sigma_4 = 45 \text{ cm}^{-1}) \end{cases}$$

La formule (2.2.24) permet alors d'encadrer C_{33} :

$$\begin{cases} S^2 = S_m^2 \Rightarrow 3{,}06 \leqslant C_{33} \leqslant 3{,}47 & (10^{10} \text{ N/m}^2) \\ S^2 = S_M^2 \Rightarrow 3{,}5 \leqslant C_{33} \leqslant 4{,}18 & (10^{10} \text{ N/m}^2) \end{cases}$$

Par ailleurs, la mesure de C_{33} (chapitre 1, tableau (2.1.8)) a donné :

$$\underline{3{,}81 \leqslant C_{33} \leqslant 3{,}89} \qquad (10^{10} \text{ N/m}^2)$$

Les encadrements (2.2.14) et (2.2.25) ne sont donc compatibles que si $S^2 \in [S_\mu^2 , S_M^2]$, où S_μ^2 est donné par :

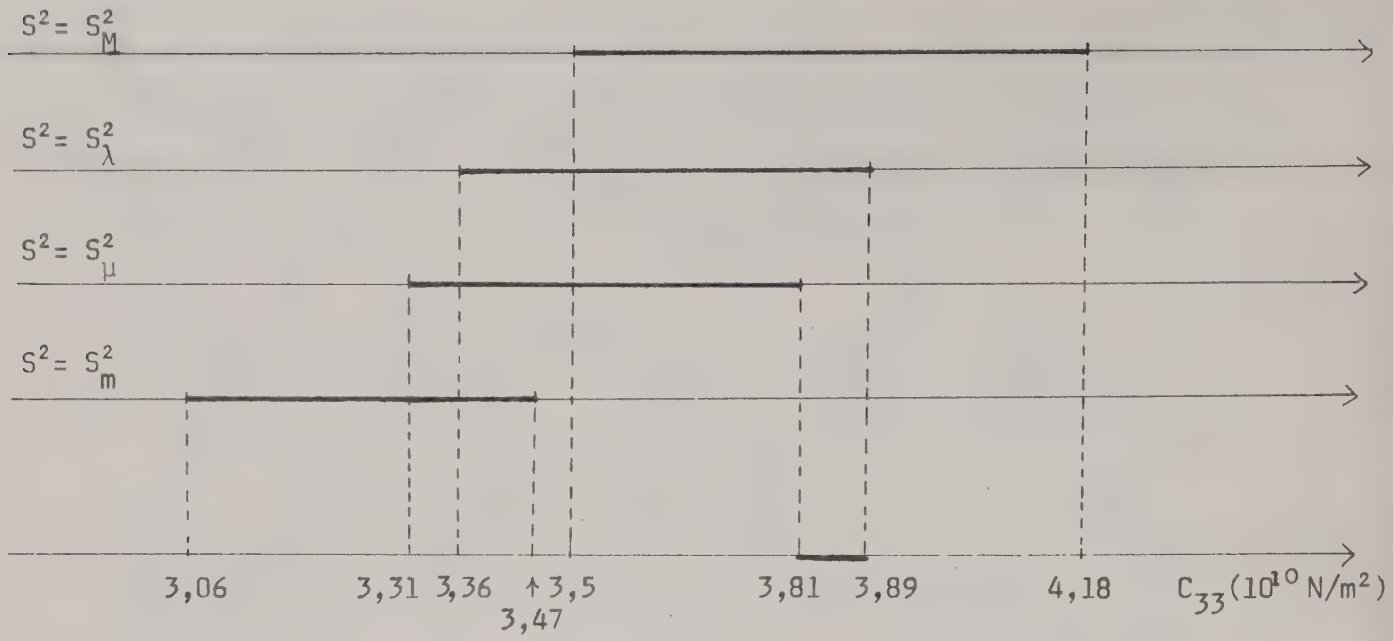
$$(C_{33})_m = \frac{S_\mu^2}{A}\left(1 - \frac{S_\mu^2}{\sigma_2'^2}\right) , \quad \text{soit :} \quad \underline{S_\mu^2 = 6110{,}3 \text{ cm}^{-2}}$$

Le calcul montre par ailleurs que cette condition ne peut être réalisée que si :

$$\underline{43{,}0 \text{ cm}^{-1} \leqslant \sigma_4 \leqslant 45{,}0 \text{ cm}^{-1}}$$

Les relations (2.2.21) et (2.2.25) permettent par suite d'encadrer la contribution x des liaisons intrafeuillets à C_{33}. Plusieurs cas peuvent se présenter suivant les valeurs de S^2 dans l'intervalle $[S_\mu^2 , S_M^2]$. Pour la clarté de la discussion, le schéma suivant décrit l'encadrement (2.2.24) de C_{33}, pour $S^2 \in [S_m^2 , S_M^2]$, où S_λ^2 est défini par :

$$(C_{33})_M = \frac{S_\lambda^2}{A}\left(1 - \frac{S_\lambda^2}{\sigma_2'^2}\right) \qquad (S_\lambda^2 = 6245{,}4 \text{ cm}^{-2})$$



1er cas : $S_\lambda^2 \leqslant S^2 \leqslant S_M^2$

C_{33} peut alors être quelconque dans l'intervalle $\left[(C_{33})_m\ ,(C_{33})_M\right]$, et x est encadré par :

$$\frac{S^2}{A\,(C_{33})_M} - 1 \leqslant x \leqslant \frac{S^2}{A\,(C_{33})_m} - 1$$

Globalement, pour S^2 quelconque dans l'intervalle $\left[S_\lambda^2\ ,\ S_M^2\right]$, on trouve : $0{,}051 \leqslant x \leqslant 0{,}156$

2ème cas : $S_\mu^2 \leqslant S^2 \leqslant S_\lambda^2$

Alors, C_{33} doit vérifier :

$$(C_{33})_m \leqslant C_{33} \leqslant \frac{S^2}{A}\left(1 - \frac{S^2}{\sigma'^2_2}\right)$$

D'où : $\dfrac{1}{\dfrac{\sigma'^2}{S^2} - 1} \leqslant x \leqslant \dfrac{S^2}{A(C_{33})_m} - 1$,

et pour tout S^2 dans $\left[S_\mu^2\ ,\ S_\lambda^2\right]$, on trouve : $0{,}049 \leqslant x \leqslant 0{,}073$.

Finalement, si S^2 est quelconque dans l'intervalle $\left[S_\mu^2 , S_M^2\right]$, x doit vérifier :

$$0{,}049 \leqslant x \leqslant 0{,}156 \qquad (2.2.28)$$

Ainsi, et compte tenu des incertitudes sur C_{33} et les fréquences principales σ_1 et σ_4, *la contribution des liaisons intrafeuillets à* C_{33} *ne peut excéder 15 %*. Le fait qu'elle ne puisse être inférieure à 5 % donne une idée du degré minimum d'approximation d'un modèle " à couches rigides", dans la description de ce mode acoustique.

La liaison interfeuillets (compression) peut être calculée à l'aide de la formule (2.2.20). Avec $S^2 \in \left[S_\mu^2 , S_M^2\right]$, on trouve :

$$5{,}78 \text{ N/m} \leqslant (-\varphi_{14}) \leqslant 6{,}36 \text{ N/m} \qquad (2.2.29)$$

Une évaluation des autres paramètres de couplage à partir des formules (2.2.20) est illusoire, une faible erreur sur σ_4 entraînant des erreurs gigantesques sur ces paramètres.

A titre d'exemple, l'encadrement de $(-\varphi_{56})$ donne :

$$6{,}83 \text{ N/m} \leqslant (-\varphi_{56}) \leqslant 138{,}79 \text{ N/m}$$

qu'il est inutile de commenter.

2) Modes E , constante élastique C_{44}

Six fréquences principales sont connues :

$$\sigma_1 = 294 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_2 = 74 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_4 = 23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_3 = 70{,}7 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_2' = 291{,}6 \text{ cm}^{-1} \qquad \sigma_4' = 295{,}6 \text{ cm}^{-1}$$

on vérifie aisément que σ_1 , σ_4 , σ_4' sont liés par la relation :

$$\sigma_4'^2 = \frac{\sigma_1^2 \left[\sigma_1^2 - \sigma_4^2\right]}{\sigma_1^2 - (1+\rho)\,\sigma_4^2} \qquad (2.2.30)$$

Ce calcul donne $\sigma'_4 = 293{,}6\ cm^{-1}$, proche de la valeur expérimentale (remarquons d'ailleurs que $E_{1u}^{(2)}$ est un mode polaire, et que les interactions coulombiennes sont exclues de notre modèle).

Les valeurs extrémales de S^2 sont :

$$\left| \begin{array}{l} S_m^2 = 1672{,}7\ cm^{-2} \quad (\sigma_4 = 22{,}8\ cm^{-1}\ ,\ \sigma'_4 = 295{,}4\ cm^{-1}) \\ \\ S_M^2 = 1732{,}6\ cm^{-2} \quad (\sigma_4 = 23{,}2\ cm^{-1}\ ,\ \sigma'_4 = 295{,}8\ cm^{-1}) \end{array} \right.$$

L'encadrement (2.2.24) de C_{44} conduit donc à :

$$\left| \begin{array}{lll} S^2 = S_m^2 : & 0{,}76 \leqslant C_{44} \leqslant 1{,}07 & (10^{10}\ N/m^2) \\ S^2 = S_M^2 : & 0{,}77 \leqslant C_{44} \leqslant 1{,}11 & (10^{10}\ N/m^2) \end{array} \right.$$

Ces deux encadrements sont compatibles avec la détermination expérimentale de C_{44} (tableau (2.1.8)) :

$$0{,}981 \leqslant C_{44} \leqslant 1{,}011 \quad (10^{10}\ N/m^2)$$

On en déduit immédiatement l'encadrement de x :

$$\underline{0{,}08 \leqslant x \leqslant 0{,}16} \qquad (2.2.31)$$

très comparable à celui obtenu pour les forces de compression.

Enfin, la liaison interfeuillets (cisaillement) peut être évaluée, compte tenu de $S^2 \in [S_m^2, S_M^2]$:

$$\underline{1{,}58\ N/m \leqslant (-\psi_{14}) \leqslant 1{,}64\ N/m} \qquad (2.2.32)$$

D-3 CAS de ε-GaSe

Les fréquences principales mesurées jusqu'à présent sont rapportées tableau (2.2.9) (voir [8]).

Les paramètres de maille sont [8] :

$$a = 3{,}755 \text{ Å} \qquad h = 15{,}95 \text{ Å}$$

et les masses molaires des atomes de sélénium et de gallium :

$$M_1 = 78{,}96 \text{ g} \qquad M_2 = 69{,}735 \text{ g}$$

1) Modes A, constante élastique C_{33}

Avec les notations correspondant à celles utilisées pour β-GaS :

$$\left|\begin{array}{l}\sigma_1 = 237{,}0 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_3 = 135 \text{ cm}^{-1}\end{array}\right. \qquad \left|\begin{array}{l}\sigma_2 = 141 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_2' = 308 \text{ cm}^{-1}\end{array}\right. \qquad \sigma_4 = 37{,}2 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs extrémales de S^2 sont alors :

$$\left|\begin{array}{l}S_m^2 = 2592{,}5 \text{ cm}^{-2} \quad (\sigma_1 = 237{,}5 \text{ cm}^{-1} \ , \ \sigma_4 = 36{,}7 \text{ cm}^{-1}) \\ S_M^2 = 2739{,}6 \text{ cm}^{-2} \quad (\sigma_1 = 236{,}5 \text{ cm}^{-1} \ , \ \sigma_4 = 37{,}7 \text{ cm}^{-1})\end{array}\right.$$

D'où l'encadrement de C_{33}, par la formule (2.2.24) :

$$\left|\begin{array}{lll}S^2 = S_m^2 & \Rightarrow & 3{,}43 \leqslant C_{33} \leqslant 3{,}84 \quad (10^{10} \text{ N/m}^2) \\ S^2 = S_M^2 & \Rightarrow & 3{,}59 \leqslant C_{33} \leqslant 4{,}05 \quad (10^{10} \text{ N/m}^2)\end{array}\right.$$

Par ailleurs, la mesure de C_{33} a donné (tableau (2.1.8)) :

$$3{,}38 \leqslant C_{33} \leqslant 3{,}44 \qquad (10^{10} \text{ N/m}^2)$$

Les conditions (2.2.24) et (2.2.25) ne sont donc compatibles que pour S^2 dans un faible intervalle $[S_m^2 \ , \ S_\alpha^2]$, où S_α^2 est donné par :

Mode	$A_2''(2)$	$A_2''(3)$	$A_2''(4)$	$A_1'(1)$	$A_1'(2)$	$A_1'(3)$	$A_1'(4)$
σ (cm^{-1})	37,2	LO : 245,5 TO : 237,0	-	135	141	-	308

Mode	$E'(2)$	$E'(3)$	$E'(4)$	$E''(1)$	$E''(2)$	$E''(3)$	$E''(4)$
σ (cm^{-1})	19,3	LO : 254,7 TO : 213,5	-	56,9	59,2	-	211

Tableau (2.2.9) : fréquences principales de ε-GaSe.
Les modes E'' et A_1 sont actifs en Raman , A_2'' en infrarouge,
et E' en Raman et infrarouge.

$$(C_{33})_M = \frac{S_\alpha^2}{A}\left(1 - \frac{S_\alpha^2}{\sigma_2^2}\right) \quad , \quad \text{soit : } \underline{S_\alpha^2 = 2602{,}2 \text{ cm}^{-2}}$$

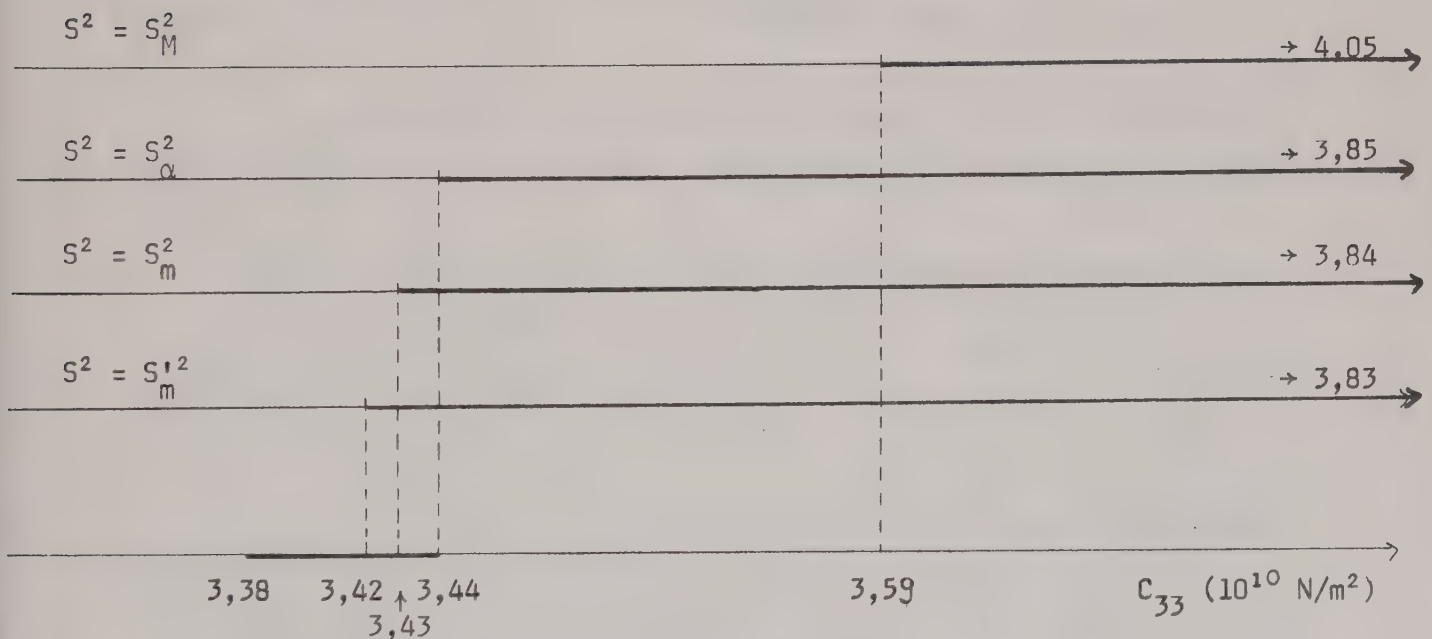
Il faut noter cependant que le mode $A_2''^{(3)}$ est polaire, et que l'on a utilisé dans le calcul de S^2 la fréquence du transverse optique, σ_1 (TO) = 237,0 cm^{-1}. En utilisant le longitudinal optique σ_1 (LO) = 245,5 cm^{-1} on obtient :

$$\underline{S_m'^2 = 2588{,}7 \text{ cm}^{-2}} \quad , \quad \text{et} \quad \underline{3{,}42 \leqslant C_{33} \leqslant 3{,}83 \ (10^{10} \text{ N/m}^2)}$$

qui étend peu l'intervalle de compatibilité.

En fait, S^2 est surtout sensible à σ_4. Cependant, S^2 est une fonction croissante de σ_4 , et le mode $A_2''^{(2)}$ a toujours été observé à des fréquences supérieures à 37 cm^{-1} : 36,7 cm^{-1} semble vraiment en être une valeur minimale, compte tenu des erreurs expérimentales.

Le schéma suivant décrit l'encadrement (2.2.24), pour les différentes valeurs de S^2 introduites :



Compte tenu de $S^2 \in [S_m'^2, S_\alpha^2]$, la contribution x des liaisons intra-feuillets à C_{33} est encadrée par :

$$\frac{S^2}{A\,(C_{33})_M} - 1 \leqslant x \leqslant \frac{1}{\frac{\sigma_2^2}{S^2} - 1}$$

soit, dans tout l'intervalle $\left[S'^2_m, S^2_\alpha\right]$:

$$0{,}145 \leqslant x \leqslant 0{,}151 \qquad (2.2.33)$$

Cette condition est bien plus serrée que (2.2.28), correspondant à β-GaS. Cependant, dans la mesure où il existe une faible liaison ionique interfeuillets dans ε-GaSe, la validité du modèle peut ici être discutée. Il semble néanmoins raisonnable de conclure à une contribution des liaisons intrafeuillets à C_{33} de l'ordre de 15 %, avec certainement une bonne approximation .

Enfin, la liaison interfeuillet peut être encadrée :

$$6{,}03 \text{ N/m} \leqslant (-\varphi 14) \leqslant 6{,}06 \text{ N/m} \qquad (2.2.34)$$

2) Modes E , constante élastique C_{44}

Avec les notations employées :

$\sigma_1 = 213{,}5 \text{ cm}^{-1}$ $\quad \sigma_2 = 59{,}2 \text{ cm}^{-1}$ $\quad \sigma_4 = 19{,}3 \text{ cm}^{-1}$

$\sigma_3 = 56{,}9 \text{ cm}^{-1}$ $\quad \sigma'_2 = 211 \text{ cm}^{-1}$

D'où les valeurs extrémales de S^2 :

$S^2_m = 691{,}9 \text{ cm}^{-2}$ $\quad (\sigma_1 = 214{,}0 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_4 = 19{,}1 \text{ cm}^{-1})$

$S^2_M = 721{,}5 \text{ cm}^{-2}$ $\quad (\sigma_1 = 213{,}0 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_4 = 19{,}5 \text{ cm}^{-1})$

et les encadrements correspondants de C_{44} :

$S^2 = S^2_m \Rightarrow 0{,}84 \leqslant C_{44} \leqslant 1{,}04 \quad (10^{10} \text{ N/m}^2)$

$S^2 = S^2_M \Rightarrow 0{,}87 \leqslant C_{44} \leqslant 1{,}08 \quad (10^{10} \text{ N/m}^2)$

La détermination expérimentale de C_{44} n'a malheureusement pas pu être effectuée (voir chapitre 1).

Cependant, à partir des encadrements précédents, certaines valeurs

de C_{44} proposées jusqu'à présent peuvent être exclues (tableau (2.1.6)), telles 0,70 ou 1,25 (10^{10} N/m^2).

La liaison interfeuillets (cisaillement) peut être évaluée avec $S^2 \in [S_m^2, S_M^2]$:

$$\underline{1{,}61 \text{ N/m} < (-\psi_{14}) < 1{,}68 \text{ N/m}} \qquad (2.2.35)$$

D-4 POLYTYPE γ : CAS DE InSe

Les blocs Δ_1 et Δ_2 de la matrice dynamique donnent les trois modes $E^{(2)}, E^{(3)}, E^{(4)}$ (tableau (2.2.4)) et la constante élastique C (2.2.18).

Avec cinq inconnues : $\gamma_{12}, \gamma_{15}, \gamma_{16}, \gamma_{56}, \gamma_{14}$, ces quatre formules ne permettent aucun calcul précis, ni aucune discussion comparable à celle effectuée dans les polytypes β et ε .

Cependant, il est vraisemblable, comme dans GaS et GaSe, que les contributions x des liaisons intrafeuillets à C_{33} et C_{44} n'excèdent pas 15 %.

En utilisant la formule (2.2.18), et avec :

$$a = 4{,}0002 \text{ Å} \qquad \ell = 8{,}3153 \text{ Å} \qquad \text{(voir [8])}$$

on peut évaluer les liaisons interfeuillets.

Il convient cependant de faire une remarque sur les valeurs de C_{33} et C_{44} proposées tableau (2.1.8) : si l'on compare ces constantes pour GaS et InSe, on s'aperçoit que la C_{33} de InSe est inférieure à celle de GaS, alors que l'on trouve l'ordre inverse pour C_{44}. Bien que ce fait soit assez improbable, nous ne pouvons à l'heure actuelle proposer d'autre valeur pour la C_{44} de InSe (cette constante a été mesurée par une équipe russe, dont les déterminations de C_{11}, C_{33}, C_{12} , sont par ailleurs assez éloignées de nos propres résultats).

Ceci montre bien ce que notre évaluation des liaisons inter-

feuillets a d'approximatif dans InSe.

Dans l'hypothèse $x = 0{,}15$, on trouve :

$$\left| \begin{array}{l} (-\varphi_{14}) \sim 6{,}9 \text{ N/m} \\ (-\psi_{14}) \sim 2{,}2 \text{ N/m} \end{array} \right.$$

Ces valeurs, plus élevées que celles calculées dans GaS et GaSe, paraissent excessives.

Avec $x = 0$, il vient :

$$\left| \begin{array}{l} (-\varphi_{14}) \sim 6{,}0 \text{ N/m} \\ (-\psi_{14}) \sim 1{,}9 \text{ N/m} \end{array} \right.$$

Ces valeurs semblent plus raisonnables : on peut penser que les liaisons intrafeuillets contribuent peu à C_{33} et C_{44} , dans γ-InSe.

E - COMPARAISON AVEC LES MODELES PRECEDENTS

E-1 MODELES DE CHAINE LINEAIRE

1) Modèles à couches rigides

Dans ce modèle introduit par Powell [13] , les feuillets sont supposés rigides ($\Gamma_{//}$ et $\Gamma_{\perp}$ infinis) et les liaisons intercouches sont introduites jusqu'aux feuillets seconds voisins.

Un "fit" des courbes de dispersion des modes acoustiques et "à couches rigides" de GaS et GaSe permet d'évaluer ces paramètres de couplage, reproduits tableau (2.2.10) (avec les indices 1 ou 2 pour les liaisons entre feuillets premiers ou seconds voisins, L ou T pour la compression ou le cisaillement).

La précarité d'un tel modèle est évidente, surtout si l'on considère que les liaisons intrafeuillets peuvent contribuer pour 15 % aux valeurs de C_{33} et C_{44}. Il est clair que l'introduction d'une liaison interfeuillets seconds voisins ne sert qu'à l'ajustage des courbes de dispersion : la réalité physique d'une telle liaison reste à démontrer. Le rapport des liaisons seconds voisins sur premiers voisins est ici de quelques pourcents, et il est tout à fait licite de penser qu'il est bien plus faible encore.

Les liaisons interfeuillets ainsi déterminées par Powell sont cependant assez comparables aux nôtres.

2) Modèle de Wieting

Pour l'étude de la dynamique du réseau de GaSe (propagation sui-

vant l'axe C), Wieting [14] a développé un modèle de chaîne linéaire avec liaisons inter et intrafeuillets, en compression ou en cisaillement.

Six constantes de force sont introduites (3 pour la compression, et 3 pour le cisaillement), suivant le schéma :

C'est un cas particulier de notre modèle, avec :

$$\left|(-\gamma_{14}) = C_b\right. \qquad \left|(-\gamma_{12}) = 0\right.$$

$$\left|(-\gamma_{15}) = C_w\right. \qquad \left|(-\gamma_{16}) = 0\right.$$

$$\left|(-\gamma_{56}) = C_g\right.$$

Il a été repris par Lucazeau [15] pour une étude de GaS , et plusieurs fois utilisé pour InSe ([16] à [20]). A notre connaissance, c'est d'ailleurs le seul modèle de dynamique du réseau qui ait jamais été proposé pour ce dernier composé.

Les valeurs des constantes de force pour les trois cristaux sont rapportées tableau (2.2.11). Wieting et Lucazeau les ont déterminées à partir des fréquences principales expérimentales, et en utilisant les développements des formules du tableau (2.2.4) en puissances des liaisons interfeuillets (ces dernières étant bien plus faibles que les liaisons intrafeuillets). Comme nous l'avions déjà remarqué sur GaS, Lucazeau note que les liaisons intrafeuillets sont très sensibles aux valeurs expérimentales des fréquences principales.

En ce qui concerne InSe, nous donnons les constantes de force publiées par Kuroda [18] , les autres auteurs en rapportant des valeurs très comparables (les constantes de forces publiées par Riede [19] sont cependant très éloignées des précédentes : nous ne discuterons pas ici de ces valeurs, par ailleurs hautement improbables).

Sur l'ensemble de ces résultats, on remarque tout d'abord les valeurs élevées des liaisons interfeuillets (en compression), com-

	C_{1L}	C_{2L}	C_{1T}	C_{2T}
GaS	5,44 ± 0,06	- 0,17 ± 0,04	1,69 ± 0,03	0,05 ± 0,02
GaSe	6,03 ± 0,25	- 0,29 ± 0,17	1,68 ±0,05	0,06 ± 0,03

Tableau (2.2.10) : liaisons interfeuillets (en N/m) dans un modèle à couches rigides (Powell [13]).

	COMPRESSION			CISAILLEMENT		
	C_b	C_g	C_w	C_b	C_g	C_w
GaS [15]	9,5	110	130	1,47	15,3	111
GaSe [14]	9,24	108	123	1,61	15,3	99,8
InSe [18]	9,2	82,5	96,3	1,65	7,6	84,9

Tableau (2.2.11) : constantes de forces (en N/m)dans le modèle de Wieting.

parées aux nôtres. Compte tenu de la discussion que nous avons menée sur l'existence des paramètres de couplage de GaS et GaSe, les liaisons interfeuillets proposées par ces auteurs sont certainement excessives.

A partir de ces constantes de force, on a calculé, à l'aide de nos formules, les valeurs de

$$x = \frac{C_b}{\Gamma} \quad \left(\text{avec} \quad \Gamma = \frac{C_w C_g}{C_w + 2 C_g} \right)$$

de C_{33} et C_{44} . Les résultats sont consignés tableau (2.2.12).

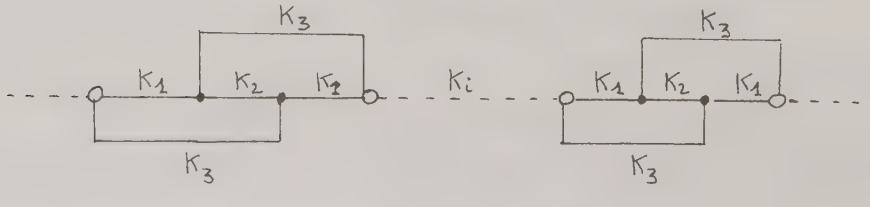
On remarque les valeurs excessivement élevées de x (compression) pour les trois cristaux. La constante élastique C_{33} ainsi calculée est beaucoup trop grande, certainement à cause de la surestimation de la liaison interfeuillets.

Les résultats sont plus acceptables en cisaillement, en ce qui concerne GaS et GaSe.

3) Modèle de Maiti et Ghosh

Maiti et Ghosh [21] ont développé un modèle de chaîne linéaire dans les cristaux lamellaires à haute symétrie, où, comme dans GaS , GaSe , InSe , les plans monoatomiques perpendiculaires à l'axe Z vibrent rigidement les uns par rapport aux autres (propagation dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets). Ils ont utilisé ce modèle dans des composés où les feuillets sont formés de trois plans monoatomiques dans la succession (X - A - X) tels $P_b I_2$, et dans GaSe, où la succession est du type (X - A - A - X).

Dix constantes de force sont introduites (5 en compression et 5 en cisaillement), suivant le schéma :



	COMPRESSION		CISAILLEMENT	
	x	C_{33} (10^{10} N/m^2)	x	C_{44} (10^{10} N/m^2)
GaS [15]	0,23	5,33	0,12	0,906
GaSe [14]	0,24	5,17	0,14	0,979
InSe [18]	0,30	4,24	0,26	0,79

Tableau (2.2.12) : modèle de Wieting : contributions x des liaisons intrafeuillets aux constantes élastiques, et calculs de C_{33} et C_{44} .

La seule différence avec notre modèle est "l'oubli" de la liaison $S_e - S_e$ intracouche.

Les constantes de forces, calculées à partir des fréquences principales expérimentales, sont rapportées tableau (2.2.13). Les valeurs des liaisons interfeuillets (Ki) diffèrent considérablement des nôtres.

En utilisant nos formules, et avec

$$\Gamma = \frac{(K_1 + K_3)\, K_2 + 2 K_1 K_3}{K_1 + K_3 + 2 K_2}$$

on trouve :

en compression :	$x = 0{,}056$	$C_{33} = 1{,}55 \ 10^{10}$ N/m^2
en cisaillement :	$x = 0{,}088$	$C_{44} = 0{,}57 \ 10^{10}$ N/m^2

Le désaccord complet entre les constantes élastiques ainsi calculées et leur détermination expérimentale montre la haute improbabilité des constantes de forces proposées par les auteurs.

E-2 INTERACTIONS ATOME-ATOME

La grande majorité des modèles à interactions du type atome-atome introduits jusqu'ici sont des modèles à interactions centrales, incluant ou non des forces coulombiennes à longue portée.

Avant de présenter l'essentiel des résultats publiés à ce sujet, nous rappelons brièvement la définition d'une interaction centrale, et les notations communément employées.

1) Interactions centrales : théorie générale et notations

Soit deux atomes n et m du cristal, dont les positions d'équilibre sont respectivement x (n) et x (m).

	COMPRESSION				CISAILLEMENT			
	K_i	K_1	K_2	K_3	K_i	K_1	K_2	K_3
GaSe [21]	2,5	114,5	115,6	6,9	0,95	108,8	41,7	- 9,9

Tableau (2.2.13) : Molèle de Maiti et Ghosh : constantes de forces dans GaSe (en N/m).

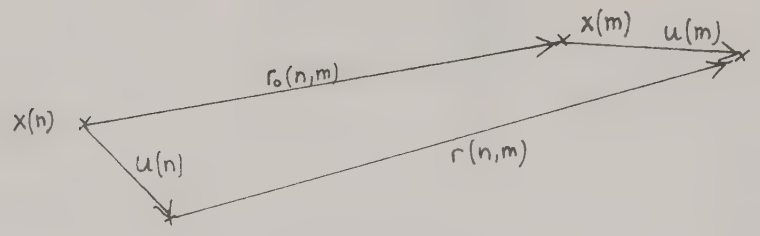
Ils se déplacent de u(n) et u(m).

En posant :

$$\left| \begin{array}{l} r_o(n,m) = x(m) - x(n) \\ v(n,m) = u(m) - u(n) \end{array} \right.$$

il vient :

$$\underline{r(n,m) = r_o(n,m) + v(n,m)}$$



L'interaction entre n et m est centrale si *l'énergie d'interaction entre ces deux atomes n'est fonction que de* $|r(n,m)|$:

$$\varphi(n,m) = \varphi^{(n,m)}(|r|)$$

Pour de petits déplacements, on peut écrire :

$$\varphi(|r|) = \varphi(|r_o|) + \sum_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial v_i}\right)_o v_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial v_i \partial v_j}\right)_o v_i v_j + \cdots$$

En posant :

(2.2.36)
$$A = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial |r|^2}\right)_o \quad , \quad B = \frac{1}{|r_o|}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial |r|}\right)_o$$

on montre facilement :

(2.2.37)
$$\left| \begin{array}{l} \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial v_i}\right)_o = B\, r_{o_i} \\ \left(\dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial v_i \partial v_j}\right)_o = \dfrac{r_{oi}\, r_{oj}}{r_o^2}(A - B) + B\, \delta_{ij} \end{array} \right.$$

L'énergie potentielle totale du cristal est :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \varphi(n,m) \quad , \quad \text{en convenant : } \varphi(n,n) = 0$$

Par identification avec le développement (1.2.12), on peut calculer les paramètres de couplage de Born et Huang :

$$\phi_{ij}(n,m) = \sum_{p} \left(\frac{\partial^2 \varphi^{(n,p)}}{\partial v_i(n,p)\, \partial v_j(n,p)} \right)_0 \delta_{mn} - \left(\frac{\partial^2 \varphi^{(n,m)}}{\partial v_i(n,m)\, \partial v_j(n,m)} \right)_0 \qquad (2.2.38)$$

Les relations d'invariance par translation (1.2.15) donnent :

$$\sum_{\beta,p} r_{oi}\begin{pmatrix} p & o \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} p & o \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} = 0 \qquad \forall i, \forall \alpha \qquad (2.2.39)$$

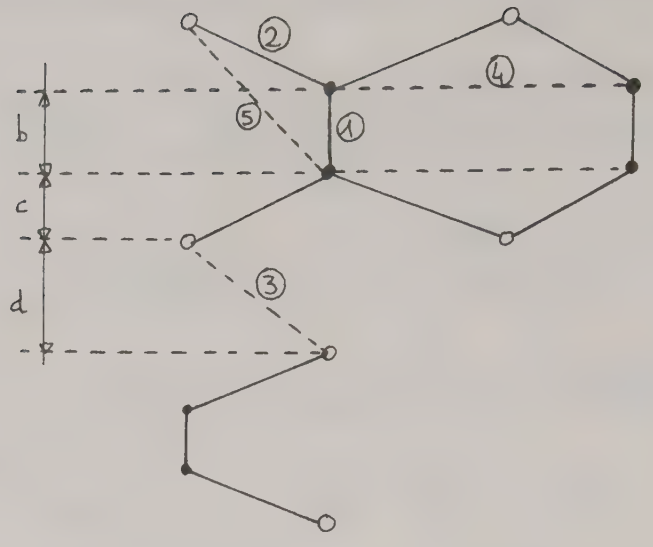
Le potentiel entre deux atomes n et m ne dépendant que du *module* du vecteur r (n , m) , l'invariance par rotation (1.2.16) est trivialement vérifiée pour les interactions centrales.

De plus, les paramètres A et B étant définis et calculés dans l'état *naturel* du cristal, il faut introduire des relations traduisant la nullité du tenseur des contraintes dans l'état d'équilibre. Dans le cas d'interactions centrales, cette condition s'écrit [22] :

$$\sum_{\alpha,\beta,p} r_{oi}\begin{pmatrix} p & o \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} r_{oj}\begin{pmatrix} p & o \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} B\begin{pmatrix} p & o \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} = 0 \qquad (2.2.40)$$

2) Modèle proposé pour GaS et GaSe

Tous les modèles à interactions centrales proposés pour GaS et GaSe sont du même type. Cinq interactions sont introduites, suivant le schéma :



D'où dix paramètres A_i et B_i , i = 1 à 5 , liés par quatre relations (publiées en [23]) :

- invariance par translation (2.2.39) :

$$\left| \begin{array}{l} c\,B_2 - d\,B_3 + (b+c)\,B_5 = 0 \\ b\,B_1 - 3c\,B_2 + 3(b+c)\,B_5 = 0 \end{array} \right. \qquad (2.2.41)$$

- annulation du tenseur des contraintes dans l'état d'équilibre (2.2.40) :

$$\left| \begin{array}{l} 2\,B_2 + B_3 + 12\,B_4 + 2\,B_5 = 0 \\ b^2\,B_1 + 6c^2\,B_2 + 3d^2\,B_3 + 6(b+c)^2\,B_5 = 0 \end{array} \right. \qquad (2.2.42)$$

De ces relations, on déduit facilement :

$$B_2 = \frac{b}{6c}\,B_1 \quad , \quad B_3 = 0 \quad , \quad B_4 = \frac{b}{36c\,(b+c)}\,B_1 \quad , \quad B_5 = -\frac{b}{6\,(b+c)}\,B_1$$

Ce modèle a été utilisé à plusieurs reprises pour l'étude de la dynamique du réseau de GaSe ([22] à [28]). Cependant, seul le modèle de Altshul [22] respecte les quatre conditions d'équilibre et d'annulation du tenseur des contraintes.

En ce qui concerne GaS, il a été introduit par Powell [13] , et

par Polian [8] en corrélation avec des forces coulombiennes à longue portée. Aucun de ces deux auteurs ne propose un jeu de paramètres A et B satisfaisant à (2.2.41) et (2.2.42). Cependant, bien que le modèle de Polian introduise des interactions coulombiennes, nous retiendrons ses valeurs des paramètres de couplage (les paramètres de Powell sont entachés d'une incertitude trop importante).

Le tableau (2.2.14) rapporte les valeurs numériques des A_i et B_i, pour GaS [8] et GaSe [22]. En utilisant les formules (2.2.37) et (2.2.38), on en a déduit les valeurs de nos paramètres de couplage $(-\gamma_{14})$, $(-\gamma_{15})$, $(-\gamma_{16})$, $(-\gamma_{56})$, de x (compression) et x (cisaillement), de C_{33} et C_{44} (tableaux (2.2.15) et (2.2.16)).

L'accord avec nos résultats est excellent en ce qui concerne la compression pour GaS, et le cisaillement pour GaSe.

La valeur bien trop faible de C_{44} (GaS) est imputable à une raideur en cisaillement $(-\psi_{14})$ = 0,77 N/m très inférieure à notre résultat : $(-\psi_{14}) \sim 1{,}60$ N/m (formule (2.2.32)). Ce désaccord est certainement dû au fait que le modèle de Polian introduit des interactions coulombiennes, dont nous n'avons pas tenu compte ici.

	GaS [8]	GaSe [22]
A_1	56,69	117,7
B_1	13,39	106,2
A_2	47,71	53,9
B_2	40,12	35,4
A_3	3,03	3,4
B_3	- 0,22	0
A_4	8,79	10,4
B_4	10,73	- 3,9
A_5	9,25	5,4
B_5	0,03	- 11,8

Tableau (2.2.14) : modèle à interactions centrales paramètres de couplage (en N/m).

	$(-\gamma_{14})$	$(-\gamma_{15})$	$(-\gamma_{16})$	$(-\gamma_{56})$	x	C $(10^{10}N/m^2)$
Compression	6,24	124,67	20,63	56,69	0,120	3,85 (C_{33})
Cisaillement	0,77	129,59	3,65	13,39	0,045	0,51 (C_{44})

Tableau (2.2.15) : paramètres de couplage (en N/m)et constantes élastiques de GaS calculés à partir du modèle à interactions centrales [8] .
Les paramètres de maille sont : $a = 3,592$ Å, $b = 2,52$ Å, $c = 1,002$ Å, $d = 3,226$ Å

	$(-\gamma_{14})$	$(-\gamma_{15})$	$(-\gamma_{16})$	$(-\gamma_{56})$	x	C $(10^{10}$ N/m2)
Compression	6,97	119,12	2,39	117,7	0,167	3,90 (C_{33})
Cisaillement	1,61	127,49	-28,49	106,2	0,154	0,91 (C_{44})

Tableau (2.2.16) : paramètres de couplage (en N/m) et constantes élastiques de GaSe calculés à partir du modèle à interactions centrales [22] .
Les paramètres de maille sont : $a = 3,755$ Å, $b = 2,392$ Å, $c = 1,194$ Å, $d = 3,188$ Å

F - INFLUENCE D'UNE PRESSION HYDROSTATIQUE

La première conséquence de l'application d'une pression hydrostatique sur un cristal lamellaire est naturellement le rapprochement des feuillets (compressibilités "parallèles" près de cinq fois supérieures aux compressibilités "perpendiculaires"), et le renforcement rapide des liaisons intercouches, qui se traduit par des variations importantes de C_{33} et C_{44}, et des modes "à couches rigides" (dans les polytypes β et ε).

Peu de mesures ont été effectuées jusqu'à ce jour sur l'évolution en pression des fréquences principales et des constantes élastiques de GaS, GaSe, InSe. Nous présentons ici les quelques résultats dont nous avons eu connaissance, dans le but d'évaluer les variations des liaisons interfeuillets.

F-1 CAS DE GaS

Les fréquences principales des modes A_{1g}, E_{2g}, E_{1g}, ont été mesurées par Polian [8] jusqu'à 170 kbar.

Une évaluation des variations de la liaison interfeuillets ($-\varphi_{14}$) (compression) peut être effectuée à partir de notre mesure de C_{33}. En utilisant les notations (2.2.19) et (2.2.20), la formule (2.2.15) donne :

$$\frac{1}{(-\varphi_{14})}\frac{d(-\varphi_{14})}{dP} = \frac{S^2}{AC_{33}}\left[\frac{1}{C_{33}}\frac{dC_{33}}{dP} - B_{//} + 2B_{\perp}\right] - \left(\frac{S^2}{AC_{33}} - 1\right)\frac{1}{\Gamma_{//}}\frac{d\Gamma_{//}}{dP} \qquad (2.2.43)$$

avec :
$$B_{//} = \frac{1}{h}\frac{dh}{dP} \quad , \quad B_{\perp} = \frac{1}{a}\frac{da}{dP}$$

En négligeant le dernier terme ($\frac{1}{\Gamma_{//}} \frac{d\Gamma_{//}}{dP} \ll \frac{1}{(-\varphi_{14})} \frac{d(-\varphi_{14})}{dP}$) ,

on trouve :

$$5{,}24 \ 10^{-2}/\text{kbar} \leqslant \frac{1}{(-\varphi_{14})} \frac{d(-\varphi_{14})}{dP} \leqslant 6{,}52 \ 10^{-2} \ /\text{kbar}$$

Les variations de la liaison interfeuillets ($-\psi_{14}$) (cisaillement) peuvent être évaluées en utilisant les formules (2.2.19) , (2.2.20) , (2.2.30) , et avec ([8]) :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{1}{\sigma_4} \frac{d\sigma_4}{dP} = 22 \ 10^{-3} \ /\text{kbar} \quad (\text{mode } E_{2g}^{(1)}) \\ \\ \frac{1}{\sigma'_4} \frac{d\sigma'_4}{dP} = 2{,}2 \ 10^{-3} \ /\text{kbar} \quad (\text{mode } E_{2g}^{(2)}) \end{array} \right.$$

On peut démontrer la formule :

$$\frac{1}{(-\psi_{14})} \frac{d(-\psi_{14})}{dP} = \frac{1}{S^2} \frac{d(S^2)}{dP} = \frac{1}{1+\alpha} \left[\frac{1}{\sigma_4^2} \frac{d(\sigma_4^2)}{dP} + \frac{\alpha}{\sigma_4'^2} \frac{d(\sigma_4'^2)}{dP} \right]$$

$$\text{avec} \qquad \alpha = \frac{\sigma_4^2 - S^2}{\sigma_4'^2 - S^2}$$

d'où : $$\frac{1}{(-\psi_{14})} \frac{d(-\psi_{14})}{dP} \sim 4{,}45 \ 10^{-2} \ /\text{kbar}$$

On peut en déduire les variations de C_{44} avec la pression :

$$\frac{dC_{44}}{dP} \sim 4{,}1 \qquad \text{(sans dimension)}$$

F-2 CAS DE GaSe

La liaison interfeuillets $(-\varphi_{14})$ (compression) peut être évaluée à partir de la mesure de C_{33} , en utilisant la formule (2.2.43) :

$$5{,}78\ \ 10^{-2}\ /\text{kbar} \leqslant \frac{1}{(-\varphi_{14})}\ \frac{d(-\varphi_{14})}{dP} \leqslant 6{,}78\ \ 10^{-2}\ /\text{kbar}$$

La connaissance des variations des modes $E'^{(2)}$ et $E'^{(3)}$ (TO) :

$$\left|\begin{array}{lll} \dfrac{1}{\sigma_4}\ \dfrac{d\sigma_4}{dP} & = & 23{,}2\ \ 10^{-3}\ /\text{kbar} \qquad \text{(voir [29])} \\ \dfrac{1}{\sigma_1}\ \dfrac{d\sigma_1}{dP} & = & 1{,}9\ \ 10^{-3}\ /\text{kbar} \qquad \text{(voir [30])} \end{array}\right.$$

permet de calculer les variation de $(-\Psi_{14})$:

$$\frac{1}{(-\Psi_{14})}\ \frac{d(-\Psi_{14})}{dP} \sim 4{,}67\ \ 10^{-2}\ /\text{kbar}$$

D'où une évaluation de $\dfrac{dC_{44}}{dP}$, en utilisant (2.2.43) :

$$\frac{dC_{44}}{dP} \sim 3{,}7 \qquad \text{(sans dimension)}$$

F-3 CAS DE InSe

A notre connaissance, la dynamique du réseau de InSe sous pression n'a encore fait l'objet d'aucune publication .

A partir de nos mesures de C_{33} , nous pouvons seulement évaluer les variations de $(-\varphi_{14})$, en utilisant la formule simplifiée (2.2.17) :

$$\frac{1}{(-\varphi_{14})}\ \frac{d(-\varphi_{14})}{dP} \sim 4{,}8\ \ 10^{-2}\ /\text{kbar}$$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

[1] BASTOW, CAMPBELL, WHITFIELD . Solid State Com. vol. 39 p. 307 (1981)

[2] KUHN, CHEVY . Acta Cryst. vol. B 32 p. 983 (1976)

[3] KUHN, CHEVY, CHEVALIER . Phys. Stat. Sol. (a) vol. 31 p. 469 (1975)

[4] POLIAN, KUNC, KUHN . Solid State Com. vol. 19 p. 1079 (1976)

[5] LIKFORMAN, CARRE, ETIENNE, BACHET . Acta Cryst. vol. B 31 p. 1252 (1975)

[6] IKARI, SHIGETOMI, HASHIMOTO . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 111 p. 477 (1982)

[7] INOUE, YOSHIDA, MORITA . Japanese Journal of Applied Physics . vol. 21 n° 2 p. 242 (1982)

[8] POLIAN . Thèse . Université Pierre et Marie Curie (17 juillet 1981)

[9] DEPEURSINGE, BALDERESCHI . Physica vol. 105 B p. 324 (1981)

[10] MALLIAVIN . Les groupes finis et leurs représentations complexes . Maîtrise de mathématiques pures . Masson (1981)

[11] BORN and HUANG . Dynamical theory of crystal lattices . International series of monograph on physics . Clarendon Press (1954)

[12] YAMADA, SHIMIZU, MAEGAWA, YAMAMOTO, ABE . Physica vol. 105 B p. 334 (1981)

[13] POWELL, JANDL, BREBNER, LEVY . J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 10 p. 3039 (1977)

[14] WIETING . Solid State Com. vol. 12 p. 931 (1973)

[15] LUCAZEAU . Solid State Com. vol. 18 p. 917 (1976)

[16] BELENKII, ALIEVA, NANI, SALAEV . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 82 p. 705 (1977)

[17] FARADEV, GASANLY, MAVRIN, MELNIK . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 85 p. 381 (1978)

[18] KURODA, NISHINA, IWASAKI, WATANABE . Solid State Com. vol. 38 p. 139 (1981)

[19] RIEDE, NEUMANN, LEVY, SOBOTTA . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 109 p. 275 (1982)

[20] IKARI, SHIGETOMI, HASHIMOTO . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 111 p. 477 (1982)

[21] MAITI, GHOSH . Solid State Com. vol. 42 nº 2 p. 149 (1982)

[22] ALTSHUL, BASHENOV, MARVAKOV, PETUKHOV . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 98 p. 715 (1980)

[23] BASHENOV, BAUMANN, MARVAKOV . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 91 p. K 125 (1979)

[24] BASHENOV, BAUMANN, MARVAKOV . Sov. Phys. Solid State vol. 21 nº 6 p. 943 (1979)

[25] BASHENOV, BAUMANN, MARVAKOV . Phys. Stat. Sol. (b) vol. 89 p. K 115 (1978)

[26] ALTSHUL, BASHENOV, MARVAKOV . Sov. Phys. Solid State vol. 22 nº 1 p. 176 (1980)

[27] JANDL, BREBNER, POWELL . Phys. Rev. B vol. 13 nº 2 p. 686 (1976)

[28] POLIAN, KUNC, KUHN . Proceedings of the 13th Inter. Conf. on the physics of semiconductors (1977) . p. 392

[29] VINOGRADOV, ZHIZHIN, MEL'NIK, SUBBOTIN, PANFILOV, ALLAKHVERDIEV, BABAEV, ZHITAR . Sov. Phys. Solid State . vol. 22 nº 3 p. 434 (1980)

[30] LE TOULLEC, CHERVIN, PICCIOLI, CHEVY . Applied Optics vol. 20 nº 14 p. 2566 (1981)

CONCLUSION

Le bilan du travail entrepris depuis près de deux ans sur GaS, GaSe, InSe, et que nous dressons brièvement ici, nous permet d'envisager quelques développements ultérieurs sur l'étude des propriétés acoustiques et la dynamique du réseau des composés lamellaires.

Tout d'abord, la portée limitée des interactions intercouches d'une part, et la haute symétrie de ces trois cristaux d'autre part, nous ont permis d'élaborer un modèle d'interactions microscopiques particulièrement adapté à ces structures lamellaires, et rendant compte de la propagation dans une direction perpendiculaire au plan des feuillets. Les expressions littérales des fréquences principales en ont été déduites, ainsi que les constantes élastiques C_{33} et C_{44}. Ces dernières expressions sont remarquables, tant par leur simplicité que par leur signification physique. Notons par ailleurs que des formules de ce type pourraient très certainement être étendues à d'autres composés lamellaires. Une discussion sur le calcul des paramètres de couplage à partir des données expérimentales a conduit à une évaluation de la contribution des liaisons intrafeuillets à C_{33} et C_{44}. On a montré ainsi ce que l'hypothèse des couches rigides a d'approximatif dans l'étude de la propagation ultrasonore le long de l'axe sénaire. Enfin, à partir des formules établies, les constantes de forces intercouches ont pu être calculées numériquement.

L'ensemble des paramètres de couplage pourrait certainement être obtenu en comparant les courbes de dispersion de phonons expérimentales connues avec nos expressions théoriques. Cependant, il est clair que tout modèle complet de dynamique du réseau de ces composés doit tenir compte des interactions coulombiennes. On pourrait peut-être imaginer dans la suite de développer un modèle comparable à celui décrit dans ce mémoire, mais incluant de telles interactions.

Au point de vue expérimental, nos mesures de constantes élastiques ont contribué à compléter l'ensemble des connaissances sur l'élasticité de ces matériaux. En particulier, les mesures précises des variations de C_{33}, C_{11}, C_{66} à basse pression ont été obtenues sur les trois cristaux. A notre connaissance, aucune mesure de ce type n'avait encore été effectuée, sur aucun composé lamellaire.

Dans l'avenir, la connaissance des variations de C_{44} en fonction de la pression serait d'un grand intérêt. Dans la mesure où les liaisons de cisaillement interfeuillets sont bien plus faibles que les liaisons de compression, les transitions de phase polytypiques s'effectuent essentiellement par glissement des couches les unes sur les autres. Dans ces conditions, il est clair que C_{44} (et, sans doute dans une moindre mesure, C_{33}) doit être très sensible à de telles transitions.

D'une manière générale, il serait intéressant de connaître avec précision l'évolution des constantes élastiques jusqu'à des pressions de l'ordre de 15 ou 20 kbar. Il est prévu d'entreprendre de telles mesures par diffusion Brillouin. Enfin, la connaissance des spectres de phonons basse pression, notamment en ce qui concerne les modes "à couches rigides", fournirait de précieux renseignements sur l'évolution des paramètres de couplage.

TABLE DES MATIERES

1ère partie : THERMOELASTICITE ET DYNAMIQUE DU RESEAU CRISTALLIN

Chapitre 1

THERMOÉLASTICITÉ

A - CINEMATIQUE ET DYNAMIQUE DE LA DEFORMATION

A-1 GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION D'UN MILIEU CONTINU 7

1) Description de la transformation 7
2) Dérivation par rapport au temps 9

A-2 DEFORMATION DU CRISTAL 10

1) Généralités 10
2) Décomposition de la transformation : théorème de Cauchy 11
3) Etat de référence prédéformé 13

A-2 TENSEUR DES CONTRAINTES ET DYNAMIQUE DE LA DEFORMATION 14

1) Définition 14
2) Equation fondamentale de la dynamique, théorème de l'énergie cinétique 15
3) Equation des moments cinétiques, symétrie du tenseur des contraintes 16
4) Travail des forces de contrainte lors d'une transformation infinitésimale 18

B - THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION

B-1 RELATION CONTRAINTE-DEFORMATION 21

1) Energie totale, énergie interne, énergie libre. 21
2) Constantes élastiques, équation d'état du cristal 23
3) Relation entre les constantes élastiques de deux états de référence 24

B-2 TRANSFORMATION THERMOELASTIQUE INFINITESIMALE 25

1) Généralités 25
2) Tenseurs et grandeurs thermoélastiques 26
3) Relations de Maxwell 29

C - PROPAGATION D'UNE ONDE ELASTIQUE DANS UN CRISTAL UNIFORMEMENT CONTRAINT

C-1 EQUATIONS DE PROPAGATION 31

C-2 VITESSE NATURELLE 32

ANNEXE : Expression du jacobien $\det \overset{\approx}{J}$ en fonction du tenseur des déformations 37

BIBLIOGRAPHIE GENERALE DU CHAPITRE 1 39

Chapitre 2

CRISTALLOGRAPHIE ET DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN

A - ELEMENTS DE CRISTALLOGRAPHIE

A-1 GROUPE D'ESPACE D'UN CRISTAL 43

A-2 SOUS-GROUPE DES TRANSLATIONS PURES 44

A-3 RESEAUX DE BRAVAIS 45

A-4 ACTION D'UN OPERATEUR DE SEITZ SUR LE RESEAU MAILLE . 46

A-5 RESEAU RECIPROQUE 49

A-6 REPRESENTATIONS DU SOUS-GROUPE DES TRANSLATIONS PURES 51

A-7 LE "PETIT GROUPE" $G_{\vec{k}}$ ET SES REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES 55

B - ENERGIE POTENTIELLE DU CRISTAL, PARAMETRES DE COUPLAGE

B-1 DEFINITIONS 59

B-2 CONDITIONS D'EQUILIBRE 61

B-3 RELATIONS D'INVARIANCE 62

C - EQUATIONS DU MOUVEMENT, MATRICE DYNAMIQUE

C-1 MATRICE DYNAMIQUE 65

C-2 BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE DYNAMIQUE 70

ANNEXE : Eléments de la théorie des représentations

I - Généralités 75
II - Réductibilité d'une représentation 79
III - Décomposition d'une représentation en représentations irréductibles 81
IV - Représentations d'un groupe commutatif 83
V - Représentations d'un sous-groupe distingué - Représentations conjuguées 84
VI - Opérateur de projection - Obtention de la matrice de passage 85

BIBLIOGRAPHIE GENERALE DU CHAPITRE 2 89

2ème partie : PROPRIETES ELASTIQUES ET DYNAMIQUE DU RESEAU DES COMPOSES LAMELLAIRES GaS, GaSe, InSe.

Chapitre 1

CONSTANTES ÉLASTIQUES

A - CONSTANTES ELASTIQUES DU SECOND ORDRE, A PRESSION ATMOSPHERIQUE

A-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES 95
A-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 97

B - VARIATIONS DES CONSTANTES ELASTIQUES DU SECOND ORDRE AVEC UNE PRESSION HYDROSTATIQUE

B-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL 105
1) Méthode de Mac Skimin 105
2) Banc de pression 109

B-2 RESULTATS 111

1) Propagation sous pression : formules générales. 111
2) Courbes et discussion 117

ANNEXE : Propagation et détection des ondes ultrasonores : interfaces cristal-liant, liant-transducteur 147

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1 151

Chapitre 2

MODÈLES MICROSCOPIQUES

Introduction : Structures et polytypisme 153

A - DYNAMIQUE DU RESEAU DE β-GaS : PROPAGATION SUIVANT L'AXE SENAIRE

A-1 SYMETRES DE LA MATRICE DYNAMIQUE 157

A-2 REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DE $G_{\vec{k}}$, BLOC DIAGONALISATION DES MATRICES S $(\varphi, \vec{k})$ 166

A-3 OPERATEUR DE PROJECTION ET MODES VIBRATOIRES PROPRES 170

A-4 MATRICE DE POLARISATION ET BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE DYNAMIQUE 175

B - MODELE D'INTERACTIONS NON COULOMBIENNES DANS β-GaS

B-1 PRESENTATION DU MODELE. PARAMETRES INDEPENDANTS 179

B-2 MATRICE DYNAMIQUE ($\vec{k}$ // C), PULSATIONS PRINCIPALES, CONSTANTES ELASTIQUES C_{33} et C_{44} 183

B-3 DISCUSSION SUR LES EXPRESSIONS LITTERALES DE C_{33} et C_{44} 187

C - EXTENSION A ε-GaSe et γ-InSe

C-1 STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU RESEAU DE ε-GaSe ($\vec{k}$ // C) ... 188

C-2 STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU RESEAU DE γ-InSe ($\vec{k}$ // C) ... 198

D - CALCUL DES PARAMETRES DE COUPLAGE. DISCUSSION

D-1 POLYTYPES β et ε : DISCUSSION GENERALE 203

D-2 CAS DE β-GaS 205

1) Modes A et B, constante élastique C_{33} 205
2) Modes E, constante élastique C_{44} 209

D-3 CAS DE ε-GaSe 211

1) Modes A, constante élastique C_{33} 211
2) Modes E, constante élastique C_{44} 214

D-4 POLYTYPE γ : CAS DE InSe 215

E - COMPARAISON AVEC LES MODELES PRECEDENTS

E-1 MODELES DE CHAINE LINEAIRE 217

1) Modèles à couches rigides 217
2) Modèle de Wieting 217
3) Modèle de Maiti et Ghosh 220

E-2 INTERACTIONS ATOME-ATOME 222

1) Interactions centrales : théorie générale et notations 222
2) Modèle proposé pour GaS et GaSe 225

F - INFLUENCE D'UNE PRESSION HYDROSTATIQUE

F-1 CAS DE GaS 231

F-2 CAS de GaSe 233

F-3 CAS DE InSe 233

BIBLIOGRAPHIE GENERALE DU CHAPITRE 2 235